

# ANÁLISE TÉRMICA DE COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI REFORÇADA COM FIBRAS DE SISAL<sup>1</sup>

Wellington Pereira Inácio<sup>2</sup>  
Sergio Neves Monteiro<sup>3</sup>  
Artur Comoso Pereira<sup>2</sup>  
Rubén Jesus Sánchez Rodríguez<sup>3</sup>  
Frederico Muylaert Margem<sup>4</sup>  
Veronica Maria de Araujo Calado<sup>5</sup>

## Resumo

Entre as desvantagens associadas com as aplicações das fibras naturais, como reforço de compósitos, especialmente as lignocelulósicas obtidas das plantas, destaca-se a baixa resistência térmica. De fato, a estabilidade térmica é uma limitação para compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas sujeitos a temperaturas acima de 100°C. A natureza hidrofílica das fibras lignocelulósicas faz com que a evolução da água a esta temperatura, possa introduzir poros e falhas na matriz dos compósitos poliméricos. O objetivo do presente trabalho foi conduzir uma análise termogravimétrica (TGA/DTG) em compósitos de matriz epóxi com diferentes frações volumétricas de fibras de sisal. Verificou-se que, com o aumento da temperatura, ocorre perda de massa até 500°C. Picos nas curvas de DTG identificam o mecanismo de degradação tanto na matriz epoxídica quanto nas fibras de sisal, separadamente.

**Palavras-chave:** Fibra de sisal; Compósitos epoxídicos; Análise termogravimétrica; Curvas TGA/DTG.

## THERMAL ANALYSIS OF SISAL FIBER REINFORCED EPOXY MATRIX COMPOSITES

### Abstract

Among the disadvantages associated with the use of natural fibers, especially those lignocellulosic obtained from plants, stands the low thermal resistance. In fact, the thermal stability is a limitation to the use of lignocellulosic fibers as reinforcement of composites subjected to temperatures above 100°C. The hydrophilic nature of lignocellulosic fibers causes the release of absorbed water at this temperature, which then produces pores and flaws in the composite polymeric matrix. The objective of the present work was to conduct a thermogravimetric analysis (TGA/DTG) on epoxy matrix composites incorporated with different volume fractions of sisal fibers. It was found that a substantial loss of mass occurs up to 500°C. Peaks in the DTG identified the degradation mechanism occurring in both, the epoxy matrix and the sisal fibers.

**Key words:** Sisal fibers; Epoxy composites; Thermogravimetric analysis; TGA/DTG curves.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Graduando em Eng. Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Materiais Avançados (Lamav), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, Brasil; wellington\_uenf@hotmail.com.

<sup>3</sup> Eng. Metalurgista, PhD, Professor Titular, Lamav, CCT, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Brasil.

<sup>4</sup> Eng. de Produção/Eletricista, Pós-Doutorando, Lamav, CCT, UENF, Brasil.

<sup>5</sup> Eng. Química, PhD, Professora, Escola de Química (EQ), CT, UFRJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as grandes preocupações ambientais estão relacionadas não só à poluição causada por rejeitos sintéticos não degradáveis, especialmente os resíduos poliméricos, mas também às mudanças climáticas como consequência das atividades industriais. Isso tem motivado estudos que avaliam a possibilidade de troca dos materiais sintéticos pelos naturais. Um exemplo significativo é a substituição das fibras de vidro pelas fibras naturais como reforço de compósitos poliméricos.<sup>(1-4)</sup> Um motivo adicional para a utilização desses “compósitos verdes”, sobretudo em indústrias automotivas, por exemplo, é que as fibras naturais, especialmente as provenientes de plantas lignocelulósicas, possuem relevantes vantagens em relação às fibras de vidro.<sup>(2)</sup> Tanto componentes internos quanto externos, já estão sendo fabricados nestes “compósitos verdes” e utilizados por diversas montadoras de veículos.<sup>(5-8)</sup> Estimam-se taxas de crescimento anuais superiores a 20% na utilização dos mesmos na indústria automotiva.<sup>(8)</sup>

Da grande variedade de fibras lignocelulósicas existentes no Brasil,<sup>(9)</sup> a fibra de sisal, por sua superior resistência mecânica, possui um grande potencial para reforço de compósitos poliméricos.<sup>(9-15)</sup> Devido à sua adaptação ao clima semi-árido e resistência à seca, o sisal (*Agave sisalana*) (Figura 1), é uma planta de grande interesse econômico no nordeste brasileiro. É facilmente obtida, possui um baixo custo de produção e é uma fonte renovável.<sup>(12)</sup> Diversas investigações sobre as propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras de sisal<sup>(9-11)</sup> mostraram resultados bastante promissores e dão suporte às aplicações em vários setores de engenharia que já usam estes compósitos. Investigações sobre o comportamento térmico de compósitos poliméricos reforçados com fibras de sisal mostraram seus limites de estabilidade.<sup>(16-23)</sup> Em particular, Gañán et al.<sup>(21)</sup> investigaram as propriedades térmicas de compósitos com matriz epoxídica do tipo éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA) endurecida com dietiltriamina (DETA) reforçada com fibras de sisal. Gañán et al.<sup>(21)</sup> não apresentaram detalhes quantitativos sobre a estabilidade térmica, indicando tão somente que fibras de sisal tratadas com NaOH ou silano apresentaram um ligeiro aumento na estabilidade térmica. Tendo em vista estes resultados, faz-se necessária uma melhor caracterização quantitativa da estabilidade térmica deste material. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi conduzir uma análise termogravimétrica, TGA e sua derivada, DTG, com medições abrangendo temperaturas associadas com a degradação de compósitos com matriz epoxídica (DGEBA/TETA) reforçados com diferentes frações volumétricas de fibras de sisal.

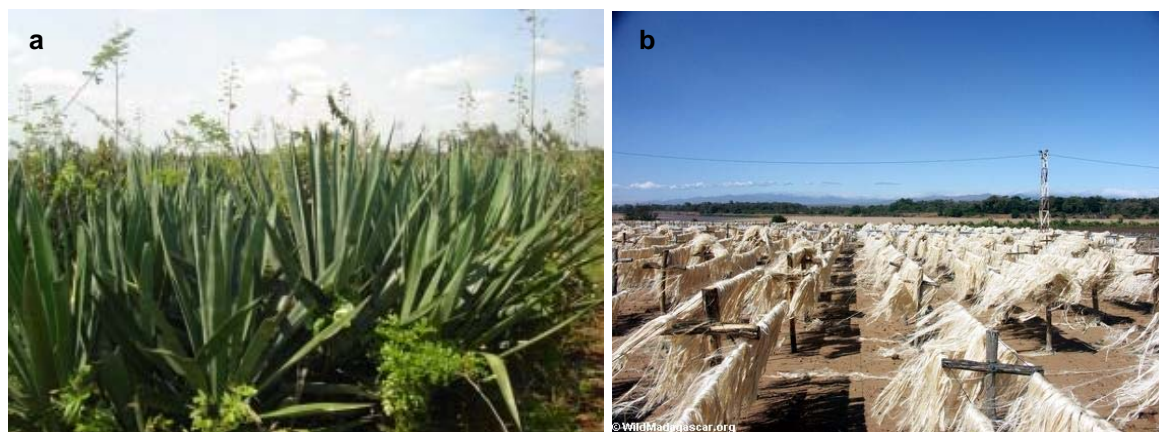


Figura 1. (a) Típica planta de sisal; e (b) as fibras.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

As fibras de sisal foram obtidas comercialmente da firma Sisalsul e amostras do lote recebido de sisal foram separadas para uma avaliação dimensional como apresentada em outras publicações.<sup>(13-15)</sup> Encontrou-se um diâmetro equivalente médio para este lote de 0,17 mm. As propriedades gerais da fibra de sisal estão apresentadas na Tabela 1.

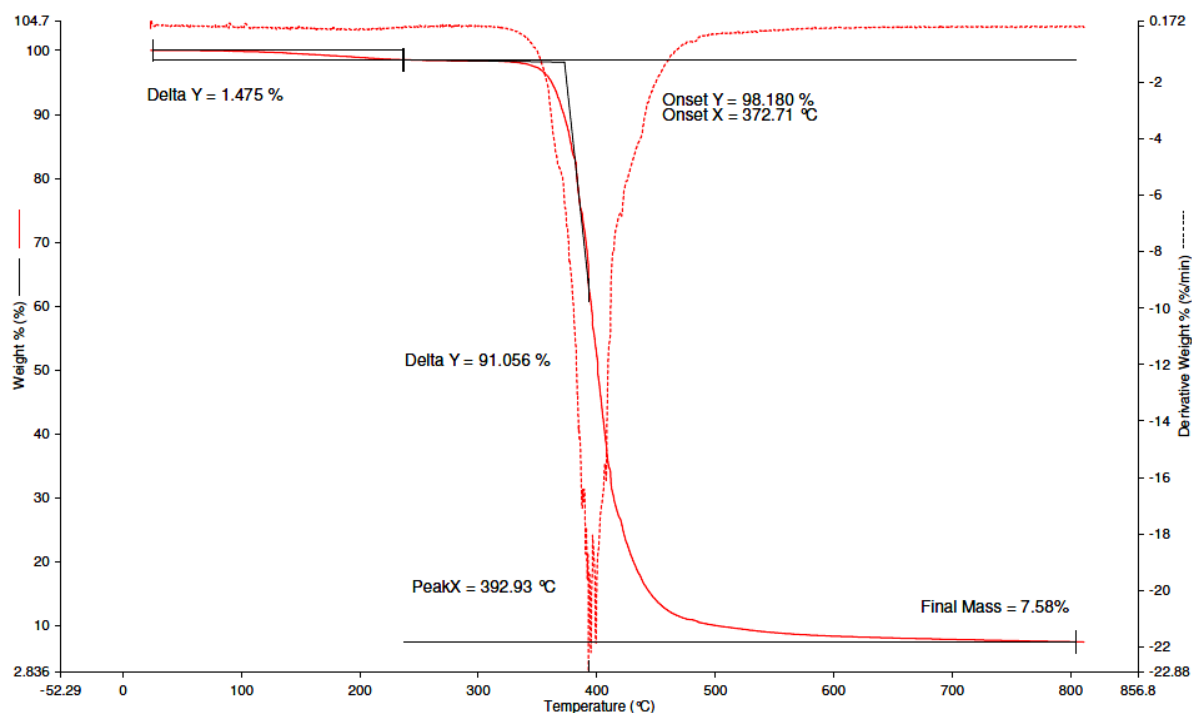
**Tabela 1.** Características e Propriedades das fibras de sisal<sup>(12)</sup>

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Diâmetro (µm)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)
1.26 – 1.33	8 – 400	74 – 75	10 – 14
Lignina (%)	Ângulo das Microfibrilas (graus)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
7.6 – 8.0	20	300 – 1.200	17 – 22

Inicialmente as fibras de sisal foram limpas e secas em estufa a 60°C por 24 horas. Depois foram cortadas, para a caracterização do comportamento térmico por TGA/DTG. As fibras de sisal então foram introduzidas, de forma contínua e alinhada, em um molde cilíndrico com 20 mm de diâmetro em 5 mm de comprimento. Em seguida, verteu-se resina epóxi do tipo éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA), ainda líquida, mas já misturada estequiometricamente com 13 partes de endurecedor trietileno tetramina (TETA) para 100 partes de resina, ou seja, phr 13. Diferentes frações volumétricas de fibras de sisal: 0%, 10%, 20%, 30% relativamente à quantidade vertida de epóxi, corresponderam aos compósitos curados por 24 horas na temperatura ambiente. Curvas de TGA/DTG em função da temperatura foram obtidas em um equipamento Perkin-Elmer operando a uma taxa de aquecimento de 10°C/min no intervalo de temperaturas de 25°C-800°C. A análise foi realizada sob atmosfera de nitrogênio.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta curvas de TGA/DTG para uma amostra de epóxi DGEBA/TETA pura, correspondente a um compósito com 0% de fibra de sisal. Estas curvas são bem similares às apresentadas por Gañán et al.<sup>(21)</sup> para a epóxi DGEBA/DETA. Observam-se três estágios de perda de massa. O primeiro, até cerca de 300°C, com somente 1,5% de perda. Segue-se outro estágio com início (*onset*), avaliado pelo método das tangentes, por volta de 350°C. Este *onset* é normalmente utilizado para caracterizar o limite de estabilidade térmica do polímero.



**Figura 2.** Curvas TGA/DTG para a resina epóxi Dgeba/TETA que serviu de matriz para os compósitos.

O segundo estágio na Figura 1 estende-se até cerca de 500°C com máxima taxa de perda de massa, pico da curva de DTG, a 393°C. Neste segundo estágio, a perda total de massa foi de 91,1%. Seguiu-se um terceiro estágio com perda de massa de 7,6%, até 800°C, atribuída a resíduos inorgânicos ou do tipo alcatrão/piche decorrente da degradação final da epóxi Dgeba/TETA.

As curvas TG/DTG para os compósitos (Figuras 3 a 5), respectivamente com 10 vol%, 20 vol% e 30 vol% de fibras de sisal, apresentam sensíveis diferenças em relação à Figura 2, correspondente à matriz epóxi pura. A primeira diferença está na extensão do primeiro estágio mais curto, até cerca de 200°C, com crescente perda de massa, de 2,3% até 3,5%. Esta maior perda de massa inicial está associada a um pico de DTG (máxima taxa de perda) por volta de 65°C-75°C, atribuída à evaporação de água de umidade adsorvida na superfície das fibras de sisal. O início do segundo estágio, embora impreciso, aparentemente ocorre para temperaturas, 369°C-374°C, superiores a 350°C da epóxi pura. Em princípio, isto significa que os compósitos apresentam um limite de estabilidade térmica superior à da própria matriz Dgeba/TETA. Vale aqui comentar que, com base nos resultados apresentados por Gañán et al.,<sup>(21)</sup> o *onset* da matriz Dgeba/DETA seria por volta de 370°C e superior aos seus compósitos, por volta de 300°C-330°C.

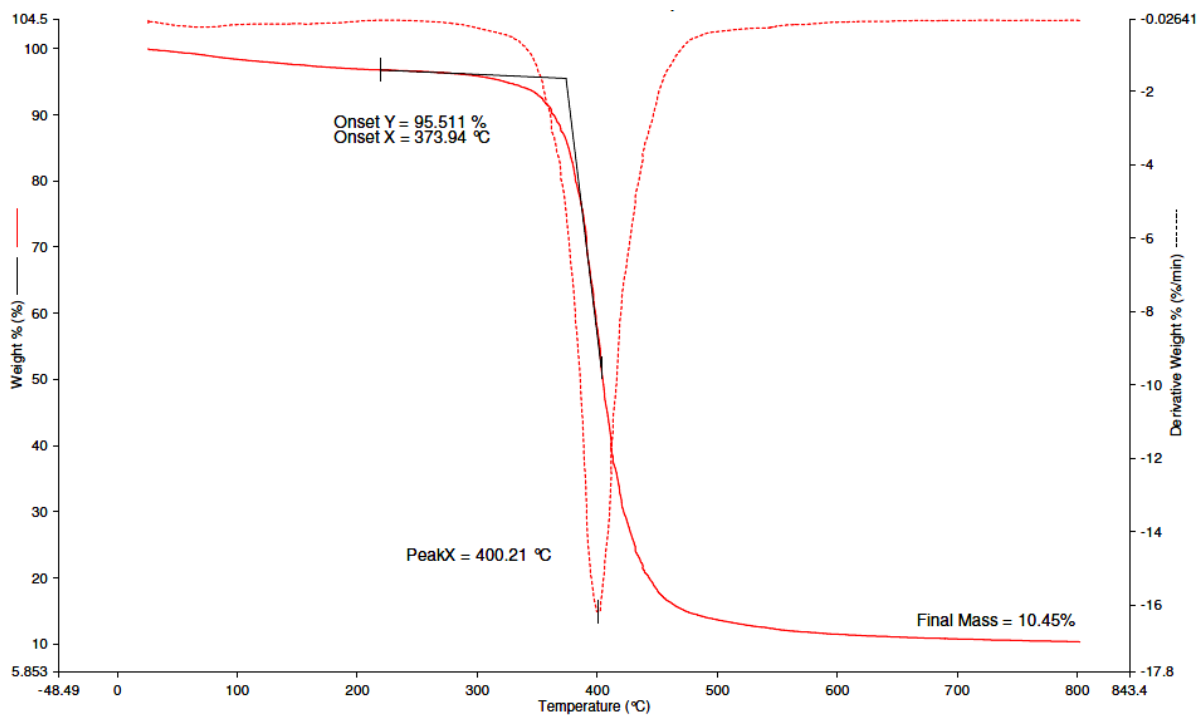


Figura 3. Curvas TGA/DTG para o compósito epoxídico Dgeba/TETA reforçado com 10 vol% de fibras de sisal.

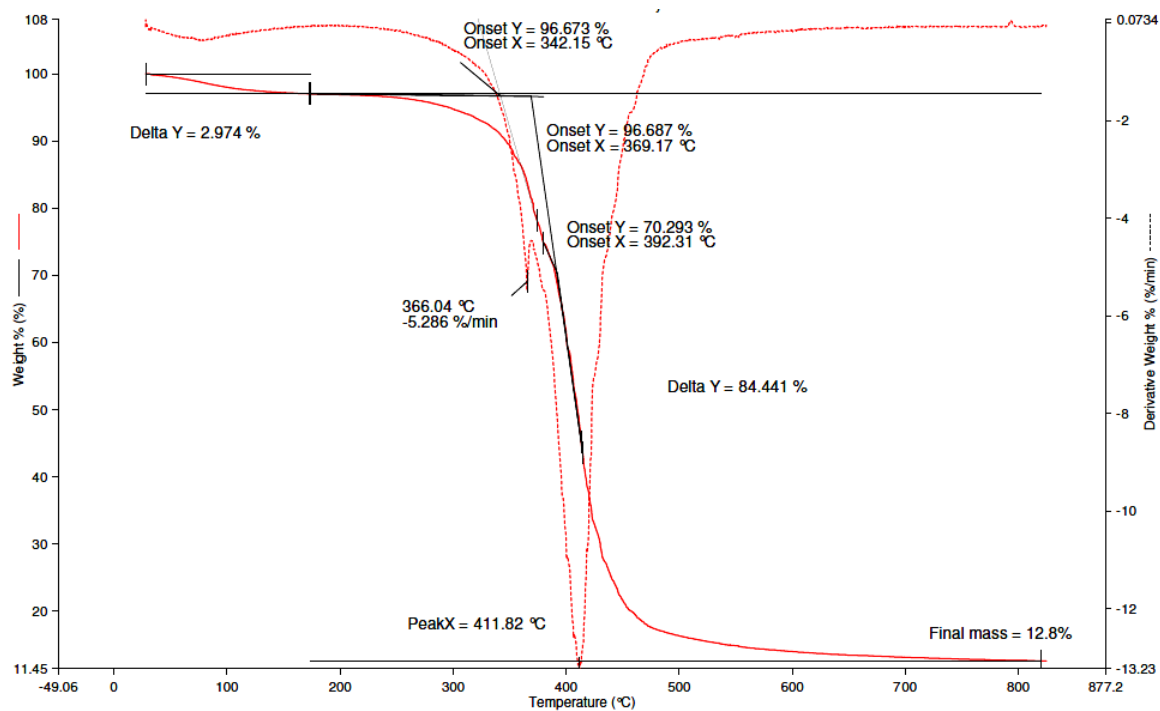
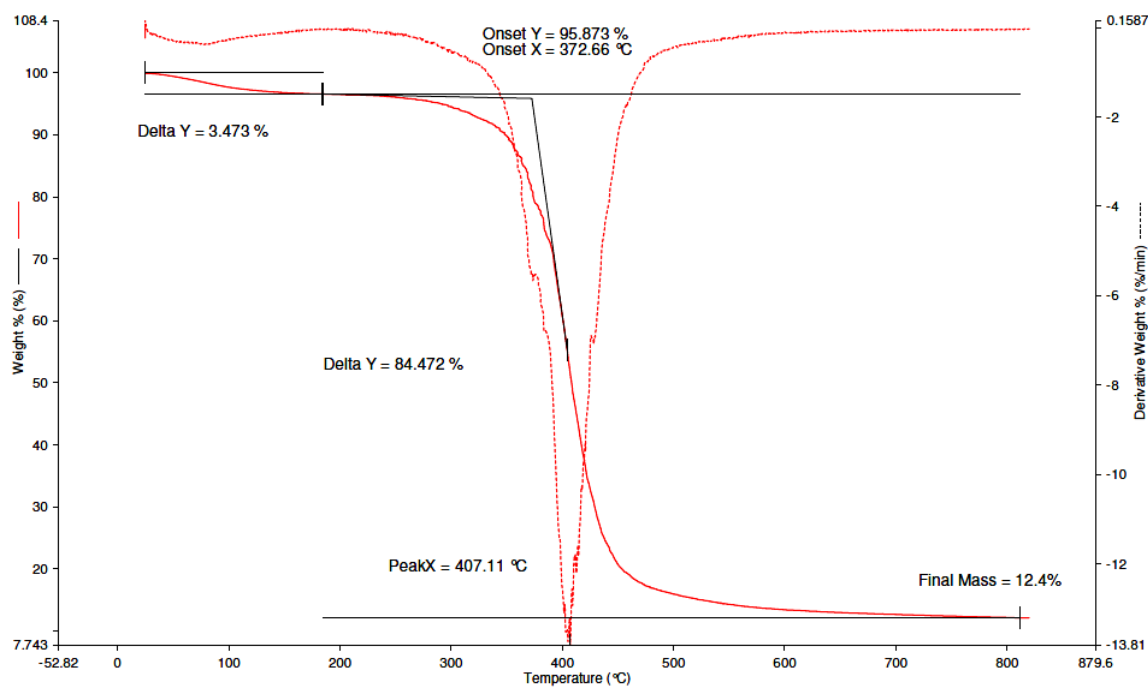


Figura 4. Curvas TGA/DTG para o compósito epoxídico Dgeba/TETA reforçado com 20 vol% de fibras de sisal.



**Figura 5.** Curvas TGA/DTG para o compósito epoxídico Dgeba/TETA reforçado com 30 vol% de fibras de sisal.

Isto indica a possibilidade da matriz Dgeba/TETA incorporada com fibras de sisal tornar-se termicamente mais resistente. Outro fato que corrobora esta possibilidade é o desvio do pico principal DTG relacionado com a degradação da epóxi, 392°C na Figura 2, deslocar-se para temperaturas um pouco maiores, 400°C-412°C, nos compósitos. Sugere-se que as cadeias lignocelulósicas das fibras de sisal estejam interagindo com as cadeias epoxídicas no sentido de dificultar a degradação da matriz. Outra característica própria das curvas DTG dos compósitos é existência de “picos-ombro”, claramente detectados a 366°C para 20% e a 373°C/ 384°C para 30% da fibra de sisal. Estes “picos-ombro” corresponderiam à decomposição térmica da hemicelulose e celulose existente em todas as fibras lignocelulósicas.<sup>(23)</sup> Finalmente, resta discutir a diferença em resíduo restante no terceiro estágio. Comparando-se as Figuras 2 a 5, nota-se que a introdução de fibras de sisal na matriz Dgeba/TETA aumenta a quantidade de resíduo. Isto indica que, proporcionalmente, a fibra de sisal gera mais resíduos inorgânicos ou alcatrão/piche, possivelmente decorrente da lignina.<sup>(23)</sup> De fato, o resíduo da epóxi, 7,6% em massa, torna-se 12,4% para o compósito com 30 vol% de fibra de sisal

#### 4 CONCLUSÕES

- A análise térmica por ensaios termogravimétricos de TGA/DTG revelou sensível influência das fibras de sisal em compósitos com matriz epoxídica do tipo Dgeba/TETA;
- picos iniciais de DTG por volta de 65°C-75°C indicam perda de umidade existente nas fibras e que alcançou 3,5% no compósito com 30 vol% de fibra de sisal;
- o início do segundo estágio de grande perda de massa, normalmente associado ao limite de estabilidade térmica, aumenta nos compósitos, se comparados com a epóxi pura. Sugere-se uma interação das cadeias da fibra com as da epóxi o que, aparentemente, melhora a estabilidade térmica;

- o pico principal de DTG relacionado com a degradação da epóxi é ligeiramente deslocado para maiores temperaturas com a quantidade de fibra de sisal nos compósitos;
- “picos-ombro” intermediários revelam a decomposição da hemicelulose e celulose nas fibras de sisal dentro dos compósitos; e
- maior quantidade de resíduos finais a 800°C nos compósitos indicam que, proporcionalmente, as fibras de sisal geram mais compostos inorgânicos ou alcatrão/piche que a epóxi Dgeba/TETA.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Faperj, CNPq e Capes. Um agradecimento especial é estendido a Rosana Gouvêa Maurício, pela colaboração no uso do equipamento de TG do Ladeq da Escola de química da UFRJ.

## REFERENCIAS

- 1 MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular Mat. and Engineering*, v. 276/277, p. 1-24, 2000.
- 2 WAMBUA, P.; IVENS, I.; VERPOEST, I. Natural fibers: can they replace glass and fibre reinforced plastics? *Composites Science and Technology*, v.63, p. 1259-1264, 2003.
- 3 CROCKER, J. Natural materials innovative natural composites. *Materials Technology*, v. 2-3, p. 174-178, 2008.
- 4 MONTEIRO, S.N.; LOPES, F.P.D.; FERREIRA, A.S.; NASCIMENTO, D.C.O. Natural fiber polymer matrix composites: cheaper, tougher and environmentally friendly. *JOM*, v. 61, n.1, p. 17-22, 2009.
- 5 MARSH, G. Next step for automotive materials. *Mater. Today*, v. 6(4), p. 36-43, 2003.
- 6 HILL, S. Cars that grow on trees. *New Scientists*, v.153, n. 2067, p. 36-39, 1997.
- 7 HOLBERY, J.; HOUSTON, D. “Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications, *JOM*, v. 58, p. 80-86, 2006
- 8 ZAH, R.; HISCHIER, R.; LEÃO, A.L.; BROWN, I. Curaua fibers in automobile industry – A sustainability assessment. *J. Cleaner Production*, v.15, p. 1032-1040, 2007.
- 9 SATYANARAYANA, K.G.; GUIMARÃES, J.L.; WYPYCH, F., “Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications”. *Composites: Part A*, v. 38, p. 1694-1709, 2007.
- 10 NAIR, K.C.M.; DIWAN, S.M.; THOMAS, S. “Tensile properties of short sisal fiber reinforced polystyrene composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 60(9) p. 1483-1497, 1996.
- 11 JOSEPH, P.V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S., “Short sisal fiber reinforced polypropylene composites: the role of interface modification on ultimate properties”. *Compos. Interf.*, v. 92(2) p. 171-205, 2002.
- 12 PAIVA, J.M.F.; FROLLINI, E., “Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites”. *Macromol Mater Eng.*, v. 291, p. 405–417, 2006.
- 13 MONTEIRO, S.N.; INACIO, W.P.; LOPES, F.P.D.; COSTA, L.L.; SANTOS JR., L.F.L., “Characterization of the critical length of sisal fibers for polyester composite reinforcement”, *In: Characterization of Minerals, Metals & Materials Symposium - TMS Conference*, San Francisco, USA, Março, 2009, p. 1-8.
- 14 INÁCIO, W.P.; LOPES, F.P.D.; MONTEIRO, S.N. Tensile strength as a function of sisal fiber diameter through a Weibull analysis. *In: First TMS-ABM international Materials Congress*, Rio de Janeiro, Julho 2010, p. 1-10.
- 15 INÁCIO, W.P.; PEREIRA, A.C.; MONTEIRO, S.N.; WYPYCH, F.; MARANGONI, R. Pullout Tests of sisal fibers in epoxy matrix for characterization of interfacial strength, *In:*

- Characterization of Minerals, Metals & Materials Symposium - TMS Conference, San Diego, CA, USA, Março 2011, p. 1-8.*
- 16 ALBANO, C.; GONZALEZ, J.; ICHAZO, M.; KAISER, D.; Thermal stability of blends of polyolefins and sisal fiber. *Polym. Degrad. Stab.* v. 66, p. 179-190, 1999.
  - 17 JOSEPH, P.V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PILLAI, C.K.S.; PRASAD, V.S.; GROENINCKX, G.; SARKISSOVA, M., The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Part A*, v. 4, p. 253-266, 2003.
  - 18 NAIR K.C.M.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G., Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres. *Compos. Sci. Technol.*, v. 61, p. 2519-2529, 2001;
  - 19 XIE, X.L.; FUNG, K.L.; LI, R.K.Y.; TJONG, S.C.; MAY, Y.-W., Structural and mechanical behavior of polypropylene maleated styrene-(ethylene-co-butylene-estylene/sisal fiber composites prepared by injection molding. *J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys.*, v. 40, p.1214-1222, 2002.
  - 20 XIE, X.L.; LI, R.K.Y.; TJONG, S.C.; MAY, Y.-W., Structural properties and mechanical behavior of injection molded composites of polypropylene and sisal fiber. *Polym. Compos.*, v. 23(3), p. 319-328, 2002.
  - 21 GAÑÁN, P.; GARBIZU, S.; LLANO-PONTE, R.; MONDRAGON, I., Surface modification of sisal fibers: effects on the mechanical and thermal properties of their epoxy composites. *Polym. Compos.*, v. 26, p. 121-124,2005.
  - 22 KIM, J.T.; NETRAVALI, A.N.J., Mechanical and thermal properties of sisal fiber-reinforced green composites with soy protein/gelatin resins. *Biobased Mater. Bioenergy*, v. 4(4), p. 338-345,2010.
  - 23 NGUYEN, T.; ZAVARIN, E.; BARRAL, E.M.. Thermal analysis of lignocellulosic materials. Part I -Unmodified materials. *J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem.* V. C 20, 1-65, 1981.