



AVALIAÇÃO DINÂMICO-MECÂNICA DE COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI INCORPORADA COM FIBRAS DE BURITI¹

Tammy Godinho Rodrigues Portela²

Lucas Lopes da Costa²

Rômulo Leite Loiola³

Sergio Neves Monteiro⁴

Nubia Suely Silva Santos⁵

Rubén Jesus Sanchez Rodriguez⁶

Resumo

A resistência relativamente elevada das fibras extraídas do pecíolo da palmeira de buriti vem motivando pesquisas sobre sua aplicação como reforço de compósitos poliméricos. No presente trabalho, ensaios de DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) foram realizados para se obter os módulos de armazenamento e perda, bem como a tangente delta para compósitos epoxídicos incorporados com fibras de buriti. Diferentes percentagens em volume de fibra de buriti, até 30%, foram misturadas com a resina epóxi, curada por 24 horas à temperatura ambiente e pós-cura à temperatura de 120°C. Os ensaios de DMA foram conduzidos no intervalo de 20°C a 200°C em módulo de flexão operando a 1 Hz sob nitrogênio. Os resultados mostraram que a incorporação da fibra de buriti contínua e alinhada tende a aumentar a rigidez viscoelástica da matriz epoxídica. Ocorreram também modificações tanto na temperatura de transição vítrea quanto na capacidade de amortecimento do compósito, medidos pelo pico da tangente delta. Isto representa uma indicação de que a mobilidade molecular da resina epóxi pode ser afetada pela interação com as fibras de buriti no compósito.

Palavras-chave: Fibra de buriti; Compósito de epóxi; Teste de DMA; Temperatura de transição vítrea.

DYNAMIC-MECHANICAL EVALUATION OF EPOXY MATRIX COMPOSITES INCORPORATED WITH BURITI FIBERS

Abstract

The relatively stronger fiber extracted from the petiole of the buriti palm tree, have been motivated research works on their applications as reinforcement of polymeric composites. In the present work dynamic-mechanical tests (DMA) were conducted to obtain the storage modulus, loss modulus and tangent delta for epoxy composites incorporated with buriti fibers. Different volume percentage of buriti fiber, up to 30%, were mixed with DGEBA TETA epoxy resin followed by cure at room temperature for 24 hours and then post-cured at 120°C. The DMA tests were carried out in the interval from 20 to 200°C, operating in a flexural mode at 1Hz under nitrogen. The results showed that the incorporation of continuous and aligned buriti fibers, tends to increase the viscoelastic stiffness of the epoxy matrix. Changes also occurred in the glass transition temperature and the composite damping capacity measured by the tangent delta peak. This is an indication that the molecular mobility of the epoxy may be affected by the buriti fiber interaction in the composite.

Keywords: Buriti fiber; Epoxy composite; DMA test; Glass transition temperature.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Graduando, CCT/UENF, (tammygodinho@yahoo.com.br)

³ Pesquisador, LAMAV – CCT/UENF,

⁴ PhD, Professor Titular, LAMAV – CCT/UENF,

⁵ Dr^a, Departamento de Engenharia Mecânica, UNICAMP,

⁶ Dr, Professor, LAMAV – CCT/UENF.

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos, em toda sua variedade, são comumente usados como materiais de superior desempenho em diversos setores industriais. Um dos tipos de compósitos mais utilizados é o de matriz polimérica reforçada com fibra de vidro. Como qualquer outro material sintético, a fibra de vidro está associada a problemas ambientais, tanto nos processos de fabricação, quanto no seu descarte após o uso, poluindo o solo, águas e atmosfera.^(1,2) Por outro lado, as fibras naturais lignocelulósicas estão sendo estudadas como reforço de compósitos por serem diversificadas, abundantes, mais leves e biodegradáveis.⁽³⁻⁶⁾ Além disso, essas fibras apresentam baixo custo, não sendo tóxicas nem abrasivas como a fibra de vidro.⁽²⁾

O buriti, também chamado miriti, é uma palmeira (*Mauritia flexuosa*) nativa do norte e nordeste do Brasil. Fibras podem ser extraídas das folhas e dos pecíolos da palmeira de buriti. Estas fibras vêm sendo corriqueiramente utilizadas na confecção de artesanatos e outros itens de baixo valor agregado. Como material para engenharia, a fibra de buriti é uma das menos empregadas. Mesmo os trabalhos de revisão sobre aplicação de fibras naturais em compósitos⁽⁴⁻⁷⁾ deixam de mencionar as de buriti. Suas propriedades mecânicas convencionais só recentemente começaram a ser avaliadas⁽⁸⁻¹²⁾ e as dinâmico-mecânicas com variação da temperatura necessitam ainda ser investigadas.

Um importante ensaio de avaliação dinâmica do comportamento mecânico de polímeros e compósitos poliméricos é o DMA (*dynamic mechanical analysis*).⁽¹³⁾ Estudos sobre o comportamento termo-mecânico através de ensaios de DMA estão revelando efeitos significativos resultantes da incorporação de fibras naturais lignocelulósicas em matrizes poliméricas.⁽¹⁴⁻¹⁸⁾ Assim, o objetivo do presente trabalho foi realizar uma avaliação sobre o comportamento dinâmico-mecânico de compósitos de matriz epóxi reforçada com fibras contínuas e alinhadas de buriti.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Fibras de buriti foram retiradas manualmente do pecíolo através de cortes longitudinais. Estas fibras foram secas em estufa a 60°C por duas horas. A Figura 1 ilustra o aspecto do pecíolo e das fibras. Aleatoriamente foram escolhidas cem fibras que tiveram seus diâmetros medidos em projetor de perfil modelo 6C Nikon. As medidas foram realizadas em cinco pontos equidistantes de largura, girando a fibra a 90° para as cinco medidas de espessura da fibra. Com a média da largura e espessura, obteve-se o diâmetro equivalente.^(8,9)

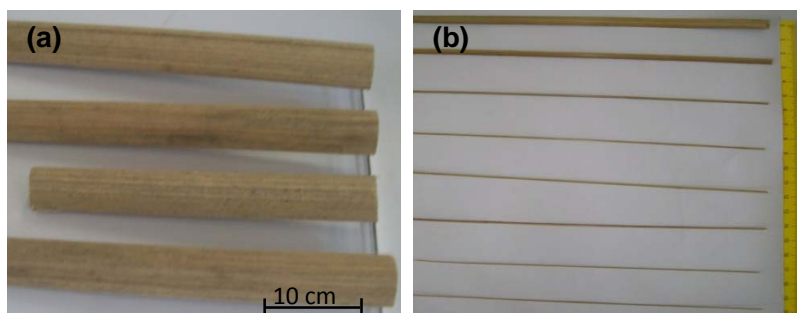


Figura 1. Fibras de Buriti retiradas do pecíolo: (a) pecíolo seco e (b) fibras.

O histograma mostrado na Figura 2 corresponde à distribuição do diâmetro equivalente, com seis faixas de intervalo de 0,1 mm, variando de 0,25 mm a 0,85 mm. Considerando-se esta distribuição de diâmetros, obteve-se um valor médio de 0,58 mm. Essa dispersão do diâmetro é uma característica das fibras lignocelulósicas.⁽²⁻⁶⁾

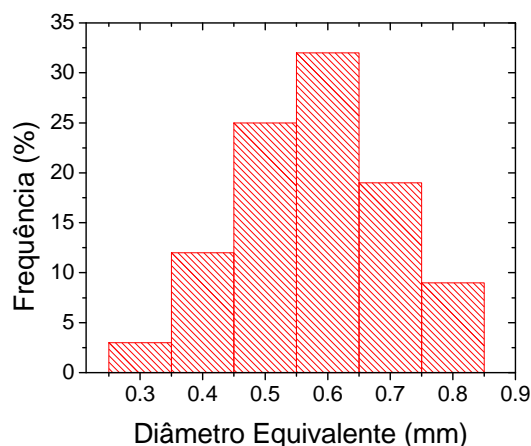


Figura 2. Histograma dos diâmetros equivalentes das fibras de buriti.

Os corpos de prova confeccionados com 0, 10%, 20% e 30% em volume de fibra de buriti contínua e alinhada, foram fabricados acomodando-se as fibras em um molde retangular de 57 mm x 13 mm, preenchido com resina epoxídica do tipo éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA) misturada ao endurecedor trietileno tetramina (TETA) na proporção estequiométrica correspondente ao $\text{phr} = 13$ (13 partes de endurecedor por 100 partes de resina). Estes corpos de prova com 3 mm de espessura, foram curados à temperatura ambiente por 24 horas e sofreram pós-cura em forno de mufla, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 120°C . Os corpos de prova foram resfriados dentro do forno e então submetidos a ensaios de DMA, no modo de flexão em três pontos.

Cada corpo de prova, incluindo o de epóxi puro, foi ensaiado em um equipamento da TA Instruments modelo Q 800, operando na frequência de 1 Hz sob fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Curvas da variação com a temperatura dos módulos de armazenamento, E' , e de perda, E'' bem como da tangente delta, $\tan \delta$, foram simultaneamente registradas entre 20 e 200°C para cada corpo de prova.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 ilustra o conjunto de curvas dos parâmetros E' e $\tan \delta$ obtidos em função da temperatura para a resina epóxi pura e para o compósito com 30% de fração volumétrica de fibras de buriti. Através deste tipo de curva, particularmente as de $\tan \delta$, pode-se identificar possíveis picos associados à temperatura de transição vítrea, T_g , do material. Estes picos, com valores indicados em cada uma das curvas, são estimativas visuais e dão uma idéia de variação da T_g . No presente estudo, este aspecto do comportamento dos compósitos mostra que o valor máximo da T_g , identificado no pico da $\tan \delta$, diminui ligeiramente com a incorporação de fibras de buriti. A justificativa para este fato está aparentemente relacionada com a interação entre as fibras e as cadeias poliméricas alterando a capacidade do epóxi de cristalizar-se.⁽¹⁵⁾

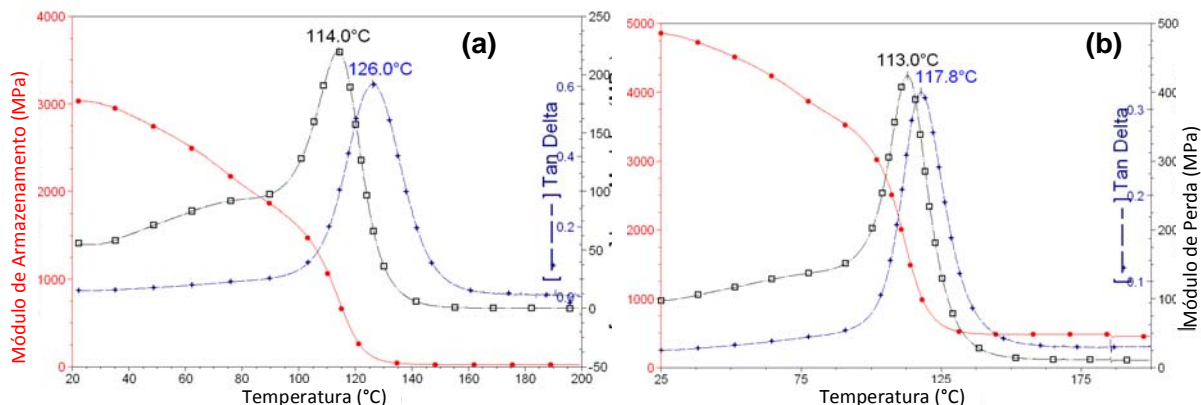


Figura 3. Variação dos parâmetros de DMA com a temperatura para: (a) resina epóxi pura e (b) compósito com 30% de fibra de buriti.

A Figura 4 apresenta a variação do módulo de armazenamento, E' , com a temperatura para os compósitos estudados. O valor de E' está diretamente relacionado com a capacidade de o material suportar cargas mecânicas com deformação recuperável, sendo análogo ao módulo quase estático de flexão.⁽¹⁸⁾

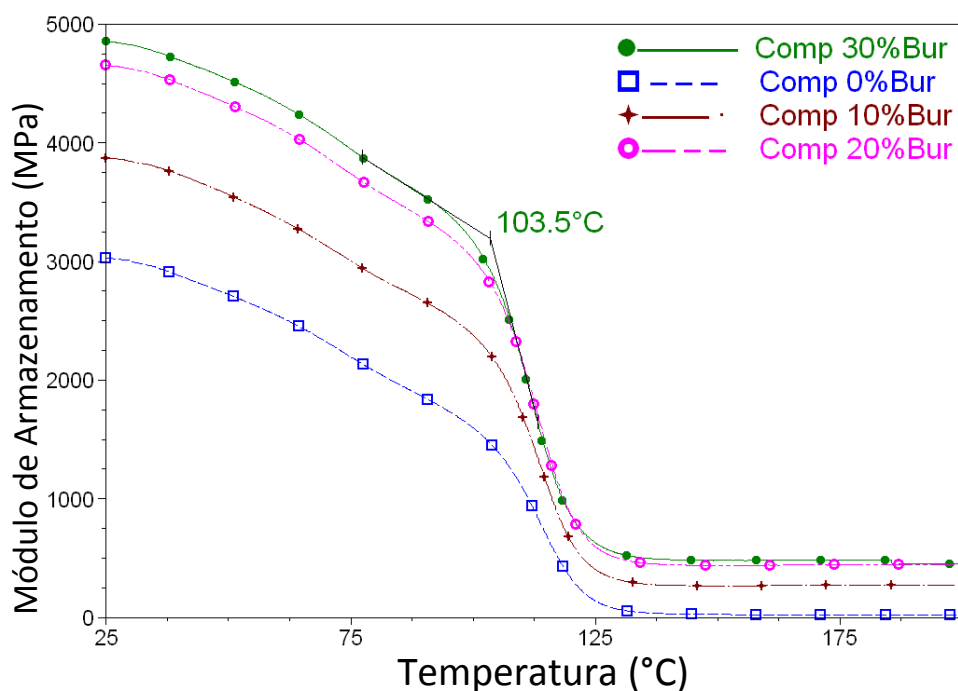


Figura 4. Variação de E' com a temperatura para os compósitos epoxídicos com fibras de buriti.

Em relação à resina epóxi pura (Figura 4), ocorre um significativo aumento no valor de E' com a incorporação de fibra de buriti até cerca de 103°C, quando então todos os materiais iniciam um processo de amolecimento térmico. Isto é certamente devido à melhoria da rigidez do compósito quando se acrescenta a fibra de buriti. Ou seja, a introdução desta fibra tende a aumentar tanto a rigidez quanto a resistência mecânica da matriz epóxi. Vale aqui mencionar que no caso de alguns outros

compósitos,⁽¹⁸⁾ corroborando resultados da Figura 4, a incorporação de fibras naturais aumenta a rigidez da matriz. No caso específico da fibra do pecíolo do buriti, seu módulo de elasticidade em tração pode atingir 5 GPa.⁽¹⁰⁾ Isto é mais que o dobro do módulo de elasticidade, 2,4 GPa, indicado para a resina epóxi.⁽¹⁹⁾ Ainda que a resistência interfacial das fibras lignocelulósicas seja relativamente baixa em relação a matrizes poliméricas, justifica-se o aumento progressivo observado em E' (Figura 4), com a introdução de fibras de buriti nos compósitos epoxídicos. De fato, este aumento permanece mesmo após o amolecimento térmico, a partir de 103°C, e se estende até 200°C quando o ensaio foi interrompido.

A Figura 5 mostra a variação de E'' com a temperatura para os compósitos estudados. Picos bem definidos ocorrem para todos os compósitos, inclusive a resina epóxi pura (0% fibra), em temperatura de 113/114°C. A amplitude dos picos tende a aumentar com a incorporação de fibra de buriti. Estes picos α de relaxação podem ser associados à mobilidade das cadeias na fase cristalina do polímero da matriz⁽¹⁸⁾. Em princípio, o pico α na curva de E'' corresponderia a um processo intermediário de transição do estado parcialmente cristalino, a baixas temperaturas, para totalmente amorfo, a altas temperaturas.⁽¹³⁾

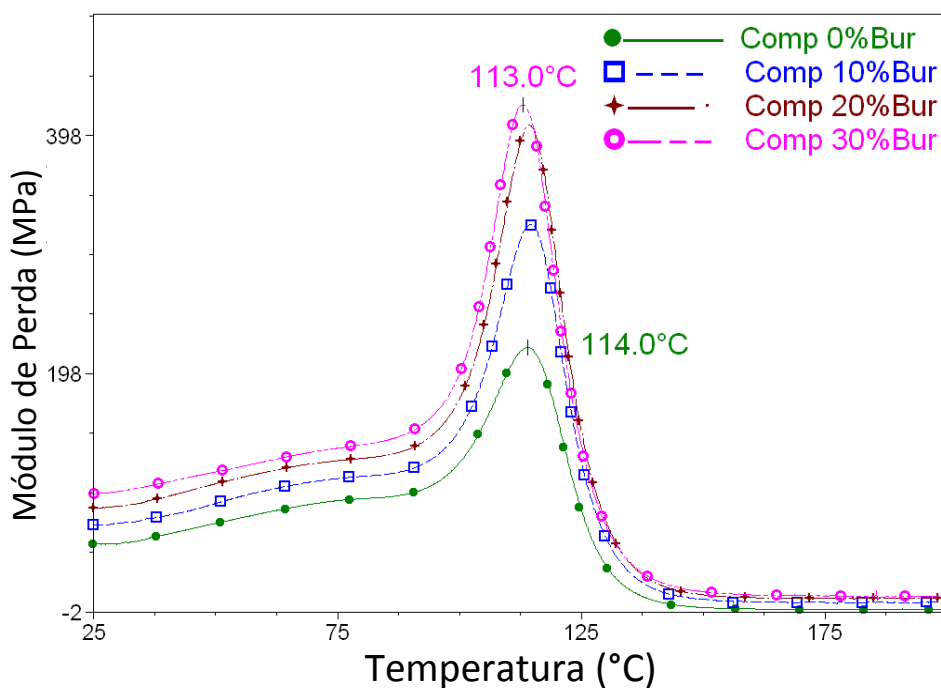


Figura 5. Variação do módulo de perda, E'' , com a temperatura para compósitos epoxídicos incorporados com fibras de buriti.

Aparentemente a introdução das fibras de buriti não causa alteração na temperatura intermediária de transição do estado amorfo, caracterizada pelo pico α de relaxação em E'' . Entretanto o aumento na amplitude pode significar uma redução na flexibilidade do compósito causada pela interação das fibras de buriti com as cadeias epoxídicas, como sugerido para outros compósitos poliméricos com fibras naturais.⁽²⁰⁾

Em relação aos resultados de E' e E'' (Figuras 4 e 5), nota-se um aumento gradual nas amplitudes de 10% para 30% de fibra de buriti. Isto indica que, além de

aumentar a rigidez viscoelástica da matriz epóxi com adição de qualquer percentagem de fibra de buriti, existe uma tendência consistente de aumento da rigidez dos próprios compósitos com incorporação de 10% até 30% de fibra de buriti. A provável explicação seria o efeito de interação das fibras com as cadeias poliméricas,⁽¹⁶⁾ quanto maior fosse a fração de fibra incorporada. Uma vez mais, vale destacar que, apesar da baixa resistência interfacial fibra/matriz, as fibras de buriti são capazes de transferir cargas aplicadas no compósito através da matriz epoxídica.

A Figura 6 apresenta a variação da $\tan \delta$ com a temperatura para os compósitos estudados. Vale lembrar que a $\tan \delta$ representa o fator de perda mecânica, medido pela razão $\tan \delta = E''/E'$, que se traduz na capacidade de amortecimento do material⁽¹³⁾. Observa-se nesta figura que todos os compósitos apresentam, aproximadamente, mesma amplitude dos picos de $\tan \delta$, com máximos bem abaixo do pico do epóxi puro. Isto é devido ao fato das fibras de buriti suportarem a tensão aplicada sobre o compósito e permitirem que somente parte desta tensão possa deformar a interface fibra/matriz. Assim, a dissipação de energia fica restrita à matriz e à interface, sendo que, quanto mais resistente for a interface, menor a dissipação de energia.⁽²¹⁾ Isto, indiretamente, poderia indicar que as fibras de buriti possuem uma razoável resistência interfacial com a matriz epoxídica. Este fato justificaria também o efeito de reforço dessas fibras, tanto em relação a E' (Figura 4), quanto E'' (Figura 5).

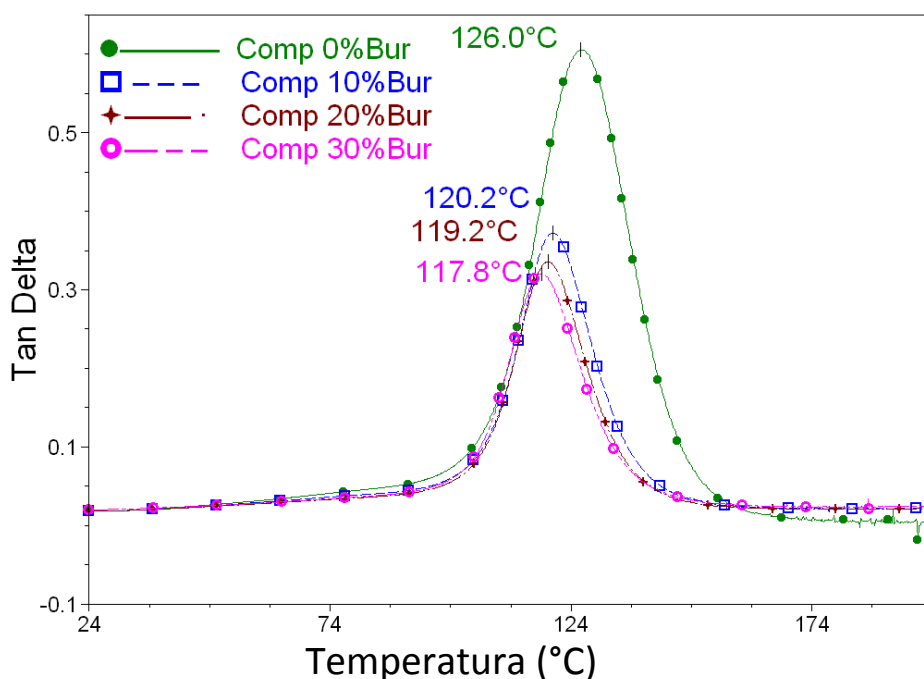


Figura 6. Variação da $\tan \delta$ com a temperatura para compósitos epoxídicos com fibras de buriti.

Os picos na $\tan \delta$ estão relacionados com a temperatura limite de transição vítrea, T_g do polímero.⁽¹³⁾ Na Figura 6 esta transição ocorre por volta de 126°C na epóxi pura (0% fibra) e decresce para cerca de 117°C – 120°C nos compósitos com fibras de buriti. Assim, estas fibras aparentemente interagem com as cadeias epoxídicas, iniciando o processo de transformação de uma estrutura parcialmente cristalina para amorfa a menores temperaturas. Além disso, é importante atentar ao fato da característica não-



cristalina das ligações fibra/matriz contribuir, ainda que pouco, para que a transformação vítrea/amorfa da matriz ocorra a temperaturas ligeiramente menores.

4 CONCLUSÕES

- Ensaios de DMA em compósitos de matriz epoxídica reforçada com até 30% em volume de fibras do pecíolo de buriti mostraram um ligeiro decréscimo no valor da máxima temperatura de transição vítrea da matriz, pico na $\tan \delta$, com a incorporação da fibra. Isto foi atribuído tanto à sua interação com as cadeias poliméricas quanto à contribuição da amorfização causada pelas ligações interfaciais fibra/matriz.
- A introdução de fibras de buriti aumenta os módulos de armazenamento e de perda, o que se justifica pela maior rigidez destas fibras em comparação com a da matriz epoxídica.
- O amortecimento traduzido pelo valor da $\tan \delta$ bem com o valor de T_g diminui com a adição da fibra de buriti à matriz epoxídica, possivelmente pelo fato de que somente parte da tensão aplicada possa deformar a interface fibra/matriz. Este fato poderia indicar que a aderência da fibra de buriti possa ser relativamente efetiva em relação à matriz epoxídica.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, CNPq e CAPES o suporte através de bolsas e recursos para pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 GORE, A. *An Inconvenient Truth: The Planetary Emergency of Global Warming*, Emmaus, Pennsylvania, USA: Rodale Press, 2006.
- 2 WAMBUA, P.; IVENS, I.; VERPOEST, I. Natural fibers: can they replace glass and fiber reinforced plastics?" *Comp. Sci. Technol.* v. 63, p. 1259-1264, 2003.
- 3 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.
- 4 NABI SAHEB, D.; JOG, J.P. Natural fiber polymer composites: A review. *Adv. Polym. Technol.*, v. 18, p. 351-363, 1999.
- 5 BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose-based fibres. *Prog. Polym. Sci.*, v. 24, p. 221-274, 1999.
- 6 MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites. *Macromol. Mater. Eng.*, v. 276, p.1-24, 2000.
- 7 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.
- 8 PORTELA, T.G.R.; LOPES, F.P.D.; LOIOLA, R.L.; MONTEIRO, S.N.; CARVALHO, E.A. Avaliação da influência do diâmetro na resistência à tração das fibras de buriti pelo método de Weibull. In: *64º Congresso Anual da ABM*. Belo Horizonte, MG, Brasil, Julho 2009, p.1-10.
- 9 MONTEIRO, S.N.; LOPES, F.P.D.; MOTTA, L.C.; MARQUES, L.S.; PORTELA, T.G.R. Statistical analysis to characterize the uniformity of mechanical properties of buriti fibers. In:



- Characterization of Mineral, Metals & Materials Symposium - TMS Annual Conference. San Francisco, EUA, Março 2009, p. 1-8.*
- 10 PORTELA, T.G.R.; COSTA L.L.; LOPES, F.P.D.; MONTEIRO, S.N. Characterization of fibers from different parts of the buriti palm tree. *In: Characterization of Mineral, Metals & Materials Symposium, TMS Annual Conference, Seattle, EUA, Fevereiro 2010, p. 1-8.*
 - 11 PORTELA, T.G.R.; COSTA L.L.; SANTOS, N.S.S.; LOPES, F.P.D.; MONTEIRO, S.N. Tensile behavior of lignocellulosic fiber reinforced polymer composites: Part II buriti petiole/polyester. *Rev. Mater.*, 15(2) p. 216-222, 2010.
 - 12 PORTELA, T.G.R.; COSTA L.L.; LOIOLA, R.L., MONTEIRO, S.N.; Flexural mechanical characterization of polyester composites reinforced with continuous buriti petiole fibers. *In: Characterization of Mineral, Metals & Materials Symposium - TMS Annual Conference, San Diego, EUA, Março 2011, p.1-8.*
 - 13 MENARD, K. P. *Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction.* Boca Raton: CRC Press, 1999.
 - 14 GEORGE, J.; BHAGAWAN, S.S.; THOMAS, S. Thermogravimetric and dynamic mechanical thermal analysis of pineapple fibre reinforced polyethylene composites. *J. Thermal Anal.* v. 47, p. 1121-1140, 1996.
 - 15 RANA, A.K.; MITRA, B.C.; BANERJEE, A.N. Short jute fibre-reinforced polypropylene composites: dynamic mechanical study. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 71, p. 5331-539, 1999.
 - 16 RAY, D.; SARKAR, B.K.; DAS, S.; RANA, A.K. Dynamic mechanical and thermo analysis of vinylester - resin – matrix composites reinforced with untreated and alkali-treated jute fibres. *Compos. Sci. Technol.* v. 62(2), p. 911-917, 2002.
 - 17 JOSEPH, S.; SREEKALA, M.S.; THOMAS, S. Viscoelastic properties of oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites. *Internat. J. Plast. Tech.* v. 5(1), p. 28-35, 2002.
 - 18 MOHANTY, S.; VERMA, S.K; NAYAK, S.K. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites. *Compos. Sci. Technol.* v. 66, p. 538-547, 2006.
 - 19 CALLISTER Jr., W.D. *Materials Science and Engineering – An Introduction*, 5a Edição, Nova York : John Wiley & Sons, 2000.
 - 20 MACHADO, M.A.L., BIAGIOTTI, J.; KENNY, J.M. Comparative study of the effects of different fibres on the processing and properties of ternary composites based on PP-EPDM blends. *Poly. Compos.* v. 23, p. 779-789, 2002.
 - 21 FELIX, J.M.; GATENHOLM, P. The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibre and polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 42, p. 601-620, 1991.