

# EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE FIBRAS DE SISAL NO COMPORTAMENTO DINÂMICO-MECÂNICO DE COMPÓSITOS COM MATRIZ EPÓXI<sup>1</sup>

Artur Camposo Pereira<sup>2</sup>  
Sergio Neves Monteiro<sup>3</sup>  
Wellington Pereira Inácio<sup>2</sup>  
Frederico Muylaert Margem<sup>4</sup>  
Veronica Maria de Araujo Calado<sup>5</sup>

## Resumo

Compósitos reforçados com fibras naturais vêm sendo cada vez mais pesquisados por suas vantagens em relação àqueles com fibras sintéticas. No presente trabalho, estudou-se a variação com a temperatura dos parâmetros dinâmico-mecânicos de compósitos de matriz epóxi reforçados com até 40% em volume de fibra de sisal. Ensaio dinâmico-mecânico (DMA) forneceram os módulos de armazenamento,  $E'$ , e de perda,  $E''$ , bem como a tangente delta,  $\tan \delta$ , para os compósitos com diferentes quantidades de fibra de sisal. Os resultados revelaram que a incorporação da fibra de sisal diminui a rigidez viscoelástica do compósito com matriz epóxi devido à baixa interação interfacial fibra/matriz, o que dificulta a transferência de esforços mecânicos da matriz para a fibra. Ocorrem também modificações no pico da  $\tan \delta$  e na temperatura de transição vítrea com a incorporação de fibras de sisal. Isto indica que a mobilidade molecular da epóxi é consideravelmente afetada pela interação com as fibras de sisal nos compósitos.

**Palavras-chave:** Fibra de sisal; Compósitos epoxídicos; DMA; Temperatura de transição vítrea.

## DYNAMIC-MECHANICAL ANALYSIS OF EPOXY MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH SISAL FIBER

### Abstract

Natural fiber composites are increasingly being investigated owing to comparative advantages with respect to synthetic fibers. In this work, the change with temperature of the dynamic-mechanical parameters of epoxy matrix composites incorporated with up to 40% in volume of sisal fiber was investigated. The DMA analyzed parameters were the storage modulus,  $E'$ , the loss modulus,  $E''$ , and the delta tangent,  $\tan \delta$ . The results showed that the incorporation of sisal fibers tends to decrease the viscoelastic stiffness of the epoxy matrix. Changes occurred in both the glass transition temperature and the damping capacity of the structure as measured by the  $\tan \delta$  and  $E''$  peaks. This indicates that the epoxy molecular mobility is sensibly affected by interaction with the sisal fibers in the composites.

**Key words:** Sisal fiber; Epoxy matrix composite; DMA; Glass transition temperature.

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

<sup>2</sup> Graduando, Laboratório de Materiais Avançados (Lamav), Centro de Ciência e Tecnologia (CCT), Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF); Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil; arturcamposmv@hotmail.com.

<sup>3</sup> Eng. Metalúrgico, PhD, Professor Titular, Lamav, CCT, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

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

<sup>5</sup> Eng. Química, PhD., Professora, Escola de Química, CT, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas, ou seja, fibras extraídas de diferentes partes das plantas vêm sendo cada vez mais investigados<sup>(1-3)</sup> e até mesmo empregados industrialmente<sup>(4-6)</sup> por suas vantagens técnicas e econômicas. Além disto, estas fibras lignocelulósicas são alternativas ambientalmente corretas, em comparação com as tradicionais fibras sintéticas, como as de vidro, carbono, náilon e aramida, sobretudo por seus aspectos biodegradáveis e renováveis. No Brasil, a variedade de fibras naturais é uma motivação adicional para as pesquisas de novos compósitos com estas fibras,<sup>(7-8)</sup> denominados compósitos verdes.

Em relação às propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos incorporados com fibras de sisal, verificou-se que não ocorreu um efeito de reforço em ensaios de tração que, pela velocidade de deformação, podem ser considerados quase estáticos.<sup>(9)</sup> Por outro lado, resultados de ensaios dinâmicos de compósitos de matriz de poliestireno reforçados com fibras curtas de sisal mostram um efeito significativo destas fibras nos módulos de armazenamento,  $E'$ , e de perda,  $E''$ , bem como na tangente delta,  $\tan \delta$ .<sup>(10)</sup>

Uma vez que existe um crescente interesse por resultados de DMA em compósitos poliméricos com fibras naturais,<sup>(11-15)</sup> o presente trabalho investigou de forma preliminar os parâmetros de DMA de compósitos com matriz de resina epóxi incorporada com fibras contínuas e alinhadas de sisal.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As fibras de sisal foram comercialmente obtidas como material de construção na forma de um feixe com aproximadamente 5 kg. Inicialmente, foram retiradas aleatoriamente do feixe 100 amostras de fibras para uma avaliação estatística do comprimento e do diâmetro como mostrado nos histogramas da Figura 1. A partir destes histogramas obteve-se um comprimento médio de 73,38 cm e um diâmetro médio de 0,13 mm. É importante notar no histograma de comprimento da Figura 1 que o tamanho máximo das fibras de sisal estudadas, correspondente ao disponível comercialmente, foi de 100 mm. Tendo em vista os resultados da avaliação do comprimento crítico das fibras de sisal em matriz de poliestireno como sendo de 10 mm,<sup>(9)</sup> não é possível afirmar que as fibras do presente trabalho sejam longas.

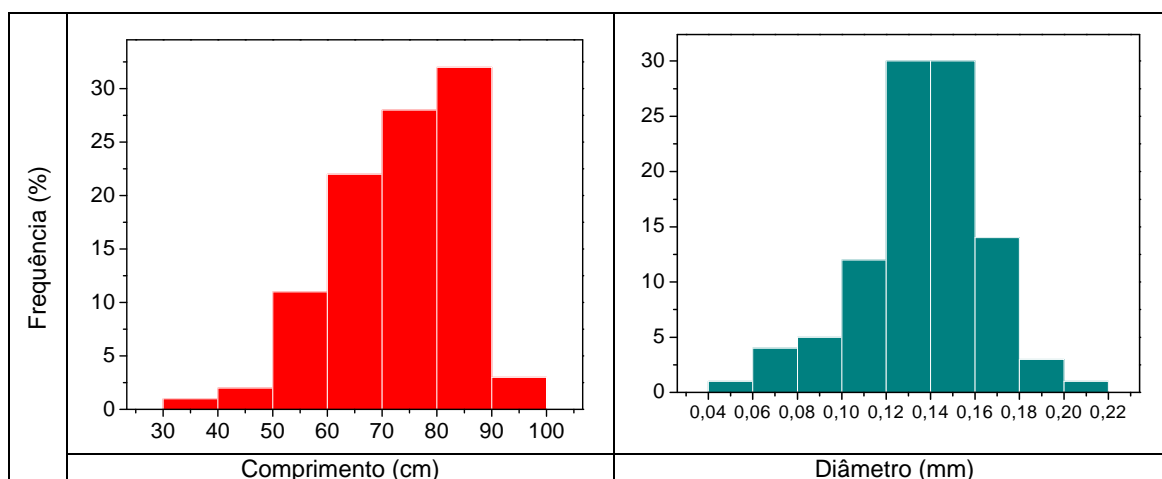


Figura 1. Distribuição estatística do comprimento e diâmetro das fibras de sisal.

Corpos de prova retangulares com dimensões nominais de 50 mm x 13 mm x 5 mm foram utilizados nos ensaios de DMA. A fabricação destes corpos de prova iniciou-se com a colocação, separadamente, de 0%, 10%, 20%, 30% e 40% em volume de fibras alinhadas segundo o comprimento de um molde de silicone com as mesmas dimensões internas. Sobre estas fibras verteu-se resina epóxi comercial do tipo éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA) ainda líquida, já misturada em proporção estequiométrica, phr 13, com o endurecedor trietileno tetramina (TETA).

Os corpos de prova, após colocação da resina no molde, foram curados à temperatura ambiente, cerca de 25°C, por pelo menos 24 horas. Cada corpo de prova, inclusive de pura resina epóxi, ou seja, 0% de fibra, foi submetido a ensaio de DMA no módulo de flexão de três pontos em um equipamento da Perlin-Elmer, operando com frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 3°C/min, sob fluxo de nitrogênio.

Curvas de variação de  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$  com a temperatura foram simultaneamente registradas entre -10°C e 200°C. Duas corridas de ensaios foram realizadas no mesmo corpo de prova visando promover, na primeira corrida, completa cura da resina epóxi e tratamento térmico das fibras de sisal.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta as curvas de DMA obtidas em uma primeira corrida de ensaio para a resina epóxi pura após sua cura a 25°C. As curvas da Figura 2 serviram de comparação para as respectivas curvas obtidas em segunda corrida de ensaio, após o corpo de prova ter sido levado até 200°C em uma rampa de temperatura de 3°C/min correspondente a um tempo total de aproximadamente 1 hora.

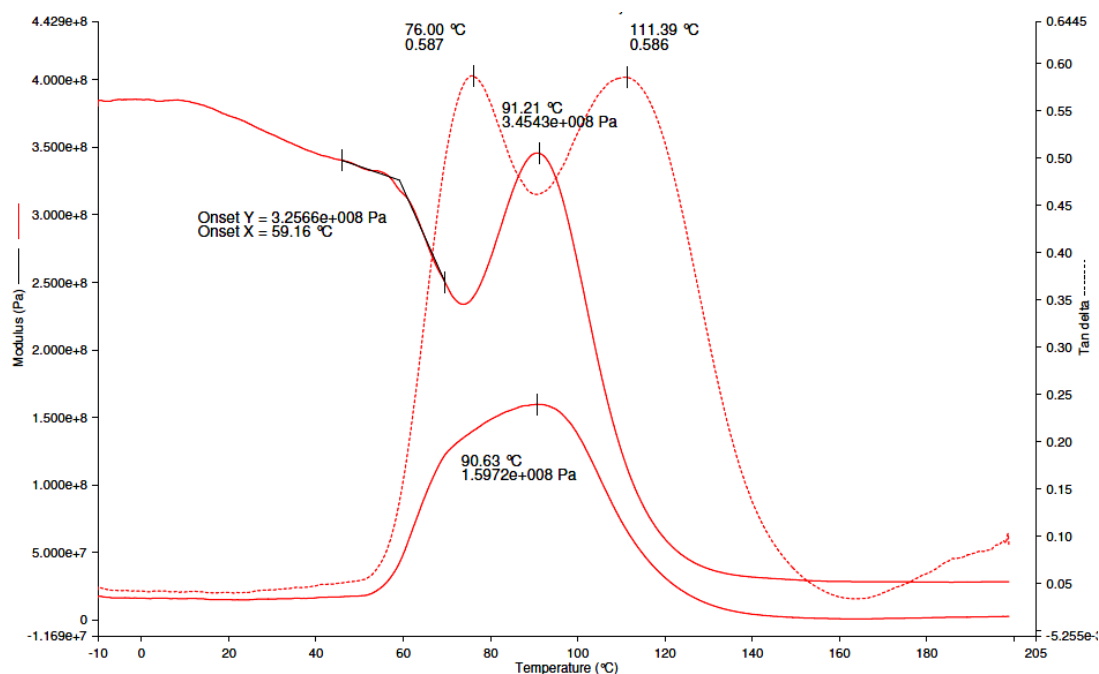
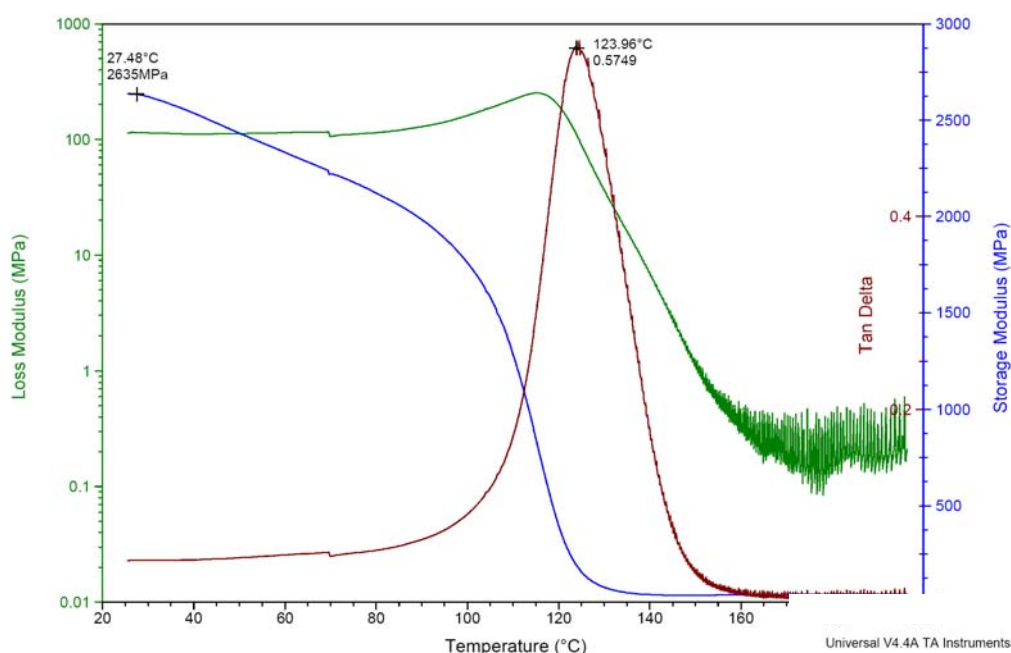


Figura 2. Curvas de DMA para a primeira corrida de ensaio da resina epóxi pura.

A Figura 3 apresenta as respectivas curvas de DMA obtidas na segunda corrida do mesmo corpo de prova da Figura 2. Comparando-se as duas curvas, da primeira corrida (Figura 2) e de segunda corrida (Figura 3) nota-se um aumento significativo da temperatura correspondente aos picos de  $\tan \delta$  e  $E''$ . Estas temperaturas estão

relacionadas à transformação da resina de um estado parcialmente cristalino para amorfo.<sup>(12)</sup> Em particular, a temperatura no pico da  $\tan \delta$  está associada à máxima temperatura de transição vítrea,  $T_g$ .<sup>(15)</sup>

Outros aspectos relevantes na comparação das curvas das Figuras 2 e 3 são as alterações provocadas no módulo de armazenamento. Nas curvas de  $E'$ , relacionadas com a rigidez viscoelástica do material, além de um deslocamento para temperaturas mais elevadas, tem-se um decréscimo no nível das curvas. Isso indica que o reaquecimento da resina epóxi aumentou o início da transição vítrea, mas diminuiu a rigidez do material. A causa para este fenômeno pode ser entendida como uma evolução do processo de cura. Aumentando-se a temperatura, como aconteceu na primeira corrida, o endurecedor continua reagindo com os anéis da molécula de resina epóxi, provocando reticulações que além de retardar a amorfização da estrutura, torna-a mais plástica.



**Figura 3.** Curvas de DMA para a segunda corrida de ensaio da resina epóxi pura.

O efeito da incorporação da fibra de sisal pode ser avaliado nas curvas de DMA dos compósitos. As Figuras 4 a 7 apresentam as curvas da segunda corrida de ensaio DMA para os compósitos com 10 vol%, 20 vol%, 30 vol% e 40 vol%, respectivamente. Curvas de primeira corrida obviamente foram feitas para esses compósitos, mas não estão apresentadas por limitação de espaço no presente trabalho.

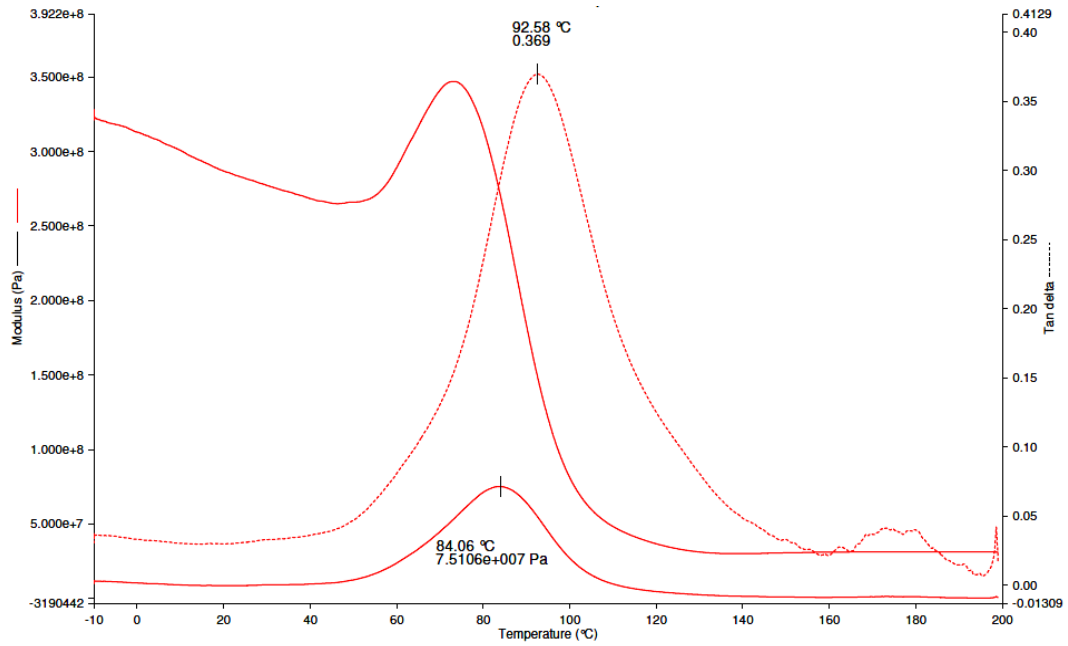


Figura 4. Curvas de DMA para a segunda corrida de ensaio de compósitos de matriz epóxi com 10 vol% de fibra de sisal.

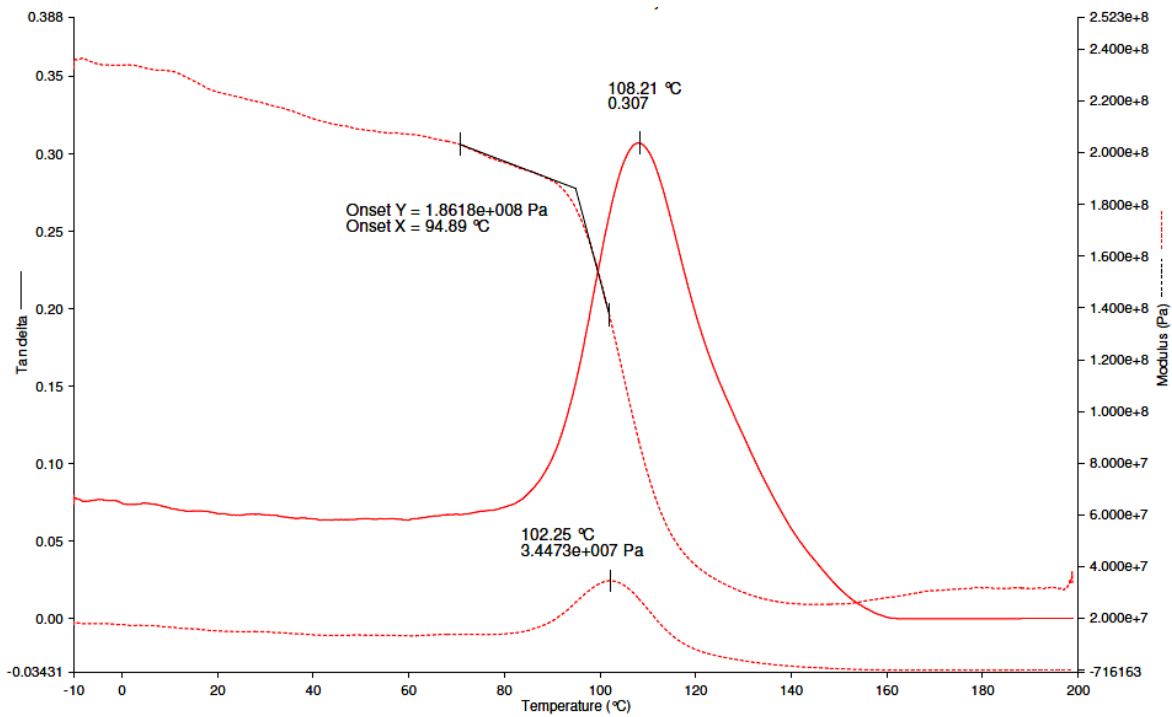
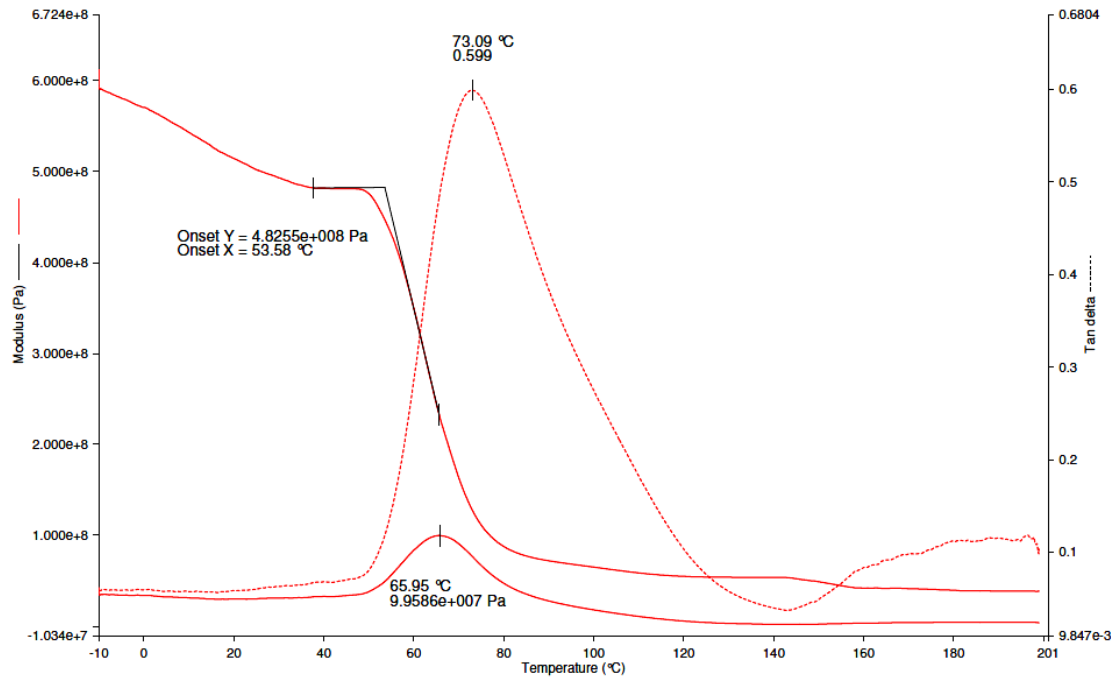
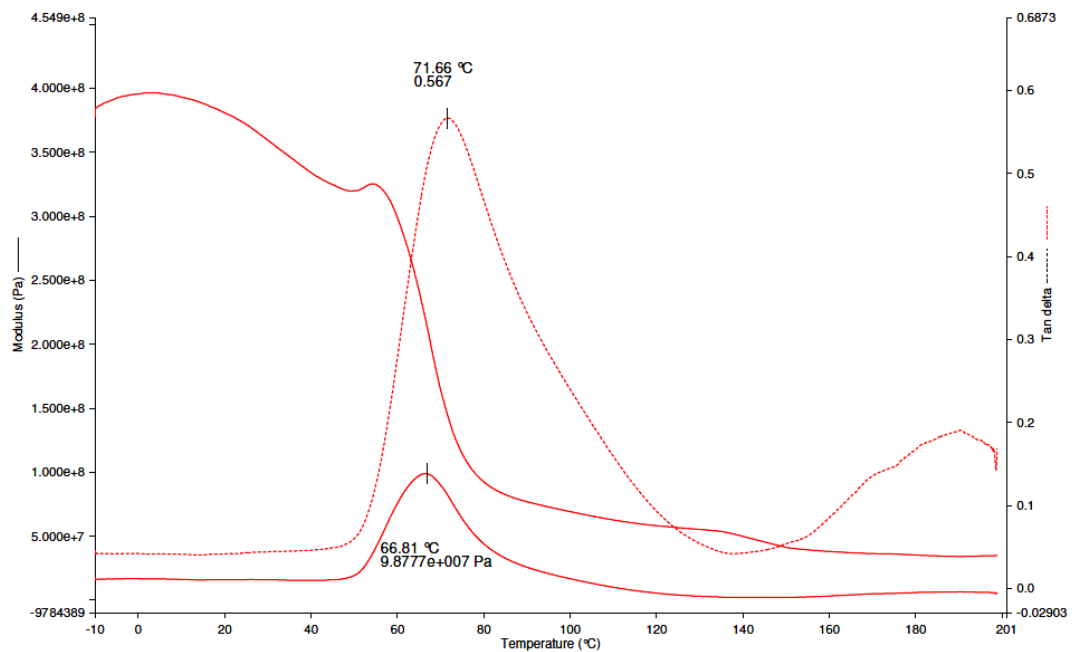


Figura 5. Curvas de DMA para a segunda corrida de ensaio de compósitos de matriz epóxi com 20 vol% de fibra de sisal.



**Figura 6.** Curvas de DMA para a segunda corrida de ensaio de compósitos de matriz epóxi com 30 vol% de fibra de sisal.



**Figura 7.** Curvas de DMA para a segunda corrida de ensaio de compósitos de matriz epóxi com 40 vol% de fibra de sisal.

A Tabela 1 apresenta os valores dos principais parâmetros obtidos das curvas de DMA das Figuras 2 a 7.

**Tabela 1.** Parâmetros obtidos das curvas de DMA

COMPÓSITO	Temperatura de “onset” da queda acentuada em E' (°C)	Valor de E' no “onset” (MPa)	Temperatura de pico de E' (°C)	Temperatura de pico de tan δ (°C)	Valor da tan δ no seu pico
Epóxi pura (1 <sup>a</sup> corrida)	91	345	91	76/111	0,59
Epóxi pura (2 <sup>a</sup> corrida)	107	1850	115	124	0,57
Epóxi-10% sisal (1 <sup>a</sup> corrida)	52	426	84	102	0,44
Epóxi-10% sisal (2 <sup>a</sup> corrida)	73	348	84	93	0,37
Epóxi-20% sisal (1 <sup>a</sup> corrida)	51	470	81	101	0,44
Epóxi-20% sisal (2 <sup>a</sup> corrida)	94	186	103	108	0,31
Epóxi-30% sisal (1 <sup>a</sup> corrida)	52	270	64	71	0,54
Epóxi-30% sisal (2 <sup>a</sup> corrida)	54	483	66	73	0,60
Epóxi-40% sisal (1 <sup>a</sup> corrida)	50	450	85	71	0,55
Epóxi-40% sisal (2 <sup>a</sup> corrida)	55	325	67	72	0,59

Na Tabela 1 é importante notar que, após a segunda corrida que consolidou a cura da matriz epoxídica, os compósitos apresentaram temperatura de início (*onset*) da queda acentuada do módulo de armazenamento, E', decrescente em relação à epóxi DGEBA/TETA pura. Isto, em princípio, implica que a incorporação das fibras de sisal acarreta uma redução na temperatura limite inferior de transição vítrea, T<sub>g</sub>, da matriz epoxídica. Além disso, os valores de E' são menores nos compósitos em relação à epóxi pura. Uma vez que E' está diretamente relacionada à capacidade do material suportar cargas mecânicas com deformação viscoelástica recuperável,<sup>(15)</sup> menores valores de E' indicam que os compósitos de fibra de sisal são menos rígidos que a epóxi pura.

Outro resultado importante obtido das Figuras 3 a 7 juntamente com a Tabela 1 é o deslocamento para menores temperaturas do pico nas curvas de tan δ da epóxi pura relativamente aos compósitos. O pico de tan δ corresponde ao limite superior da T<sub>g</sub>. Este resultado indica que a introdução de fibras de sisal na matriz epoxídica DGEBA/TETA acarreta uma baixa interação fibra/matriz devido a dificuldade de estabelecimento de ligações entre as moléculas das fibras de juta hidrofílicas com as cadeias de epóxi hidrofóbicas. Resultado similar foi relatado por Nair, Thomas e Groeninckx<sup>(10)</sup> em compósitos de fibras curtas de sisal reforçando matriz de poliestireno. Estes autores atribuíram a redução na temperatura do pico da tan δ à possível presença de solvente residual no compósito. Entretanto, outra possível explicação poderia ser a influência das fibras de sisal no sentido de tornar amorfa (vitrificar) a estrutura da epóxi a menores temperaturas. O mesmo raciocínio pode ser estendido para a temperatura do pico no módulo de perda que também é deslocado para menores valores com a quantidade de fibras de sisal. Isto sugere que, de um modo geral, as fibras de sisal afetam de maneira sensível a mobilidade das cadeias epoxídicas.

## 4 CONCLUSÕES

- Uma análise preliminar dos parâmetros dinâmico-mecânicos de compósitos com matriz epóxi estequiométrica reforçada com fibras longas e alinhadas de sisal mostrou diferenças significativas no efeito de reaquecimento da estrutura, limitadas por introdução destas fibras na matriz;
- após uma primeira corrida de ensaio DMA até 200°C, tanto a resina epóxi quanto os compósitos sofreram um aumento considerável na temperatura de transição vítrea. Isto está relacionado com a continuação do processo de cura, inicialmente feito à temperatura ambiente no preparo dos corpos de prova, e que foi estendido até 200°C antes da segunda corrida; e
- a introdução das fibras de sisal na matriz de resina epóxi afeta a temperatura de transição vítrea e causa sensível diminuição na rigidez dos compósitos comparativamente à matriz epoxídica. A possível causa seria a baixa interação viscoelástica da fibra de sisal com a matriz de resina 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.

## REFERÊNCIAS

- 1 BLEZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose-based fibres. *Prog. Polym. Sci.*, v. 24, p. 221-274, 1999.
- 2 NABI SAHEB, D.; JOG, J.P. Natural fiber polymer composites: A review. *Advances in Polymer Technology*, v. 18, p. 351-363, 1999.
- 3 EICHHORN, S. J.; BAILLIE, C.A.; ZAFEIROPOULOS, N.; MWAKAMBO, L.Y.; ANSELL, M.P.; DUFRESNE, A. Review of current international research into cellulosic fibres and composites. *J. Mater. Science*, v. 36, p. 2107-2113, 2001.
- 4 HILL, S. Cars that grow on trees. *New Scientists*, v. 153(2067), p. 36-39, 1997.
- 5 MARSH, G. Next step for automotive materials. *Mater. Today*, v. 6, n. 4, p.36-43, 2003.
- 6 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.
- 7 SATYANARAYANA, K.G.; WYPYCH, F.; GUIMARÃES, J.L.; AMICO, C.S.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; RAMOS, L.P. Studies on natural fibers of Brazil and green composites. *Met. Mater. Proc.*, v. 17, n. 3-4, p. 183-194, 2005.
- 8 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.
- 9 NAIR, K.C.M.; DIWAN, S.M.; THOMAS, S. Tensile properties of short sisal fiber reinforced polystyrene composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, v.60, n. 9, p. 1483-1497, 1996.
- 10 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.
- 11 GEORGE, J.; BHAGAWAN, S.S.; THOMAS, S. Thermogravimetric and dynamic mechanical thermal analysis of pineapple fiber reinforced polyethylene composites. *J. Thermal Anal.* v. 47, p. 1121-1140, 1996.
- 12 RANA, A.K.; MITRA, B.C.; BANERJEE, A.N. Short jute fiber-reinforced polypropylene composites: dynamic mechanical study. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 71, p. 5331-539, 1999.



- 13 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 fibers. **Compos. Sci. Technol.** v. 62(2), p. 911-917, 2002.
- 14 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.
- 15 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.