

# ANALISE TÉRMICA DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIÉSTER REFORÇADA COM FIBRAS DE SISAL<sup>1</sup>

Wellington P. Inácio<sup>2</sup> Sergio N. Monteiro<sup>3</sup> Artur C. Pereira<sup>2</sup> Ruben J. S. Rodriguez<sup>3</sup>

### Resumo

Entre as desvantagens associadas com as aplicações das fibras naturais, como reforço de compósitos, especialmente as lignocelulósicas obtidas das plantas, a baixa resistência térmica é uma limitação para compósitos 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 termo gravimétrico (TGA/DTG) e calorimétrica diferencial (DSC) em compósitos de matriz poliéster com diferentes frações volumétricas de fibras de sisal. Verificou-se que ocorre superficial perda de massa até 500°C. Picos nas curvas de DTG identificam a deterioração tanto na matriz poliéster quanto, separadamente nas fibras de sisal. As curvas de DSC revelaram uma variação na entalpia em função da fração volumétrica de fibras de sisal.

**Palavras-chave**: Fibra de sisal; Compósito de poliéster; Análise termogravimétrica; Calorimetria.

# THERMAL ANALYSIS OF SISAL FIBER REINFORCED POLYESTER MATRIX COMPOSITES

#### Abstract

Among the disadvantages associated with the use of natural fibers, specially those lignocellulosic obtained from plants, the low thermal resistance is a limitation to the use as reinforcement in composites subjected to temperatures above 100°C. The hydrophilic nature of lignocellulosic fibers causes the evaluation of absorbed water at this temperature to produces pores and flaws in the composite polymer matrix. The objective of the present work was to conduct a thermogravimetric analysis (TGA/DTG) and differential scanning calorimetric investigation on polyester matrix composites incorporated with different volume fractions of sisal fibers. It was found a substantial loss of mass up to 500°C. Peaks in the DTG identified degradation occurring in both, the polyester matrix and the sisal fibers. The DSC curves revealed a variation in the enthalpy as a function of the sisal fiber fractions.

**Key words**: Sisal fibers; Polyester composites; Thermogravimetric analysis; Calorimetry.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2010, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Graduando, Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil. wellington\_uenf@hotmail.com

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> PhD, Professor Titular, LAMAV – CCT/UENF.

18 a 22 de Julho - 2011 - São Paulo - Brasil CONGRESSO ABM 66<sup>th</sup> ABM Congress



# 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as grandes preocupações ambientais estão relacionados não só à poluição causada por rejeitos sintéticos não degradáveis, especialmente os resíduos poliméricos, mas também às mudanças climáticas como uma 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" em indústrias automotivas, por exemplo, é que as fibras naturais, especialmente as provenientes de plantas lignocelulósicas, possuem vantagens em relação às fibras de vidro.<sup>(2)</sup> Tanto componentes internos quanto externos, fabricados nestes "compósitos verdes", já são utilizados no mercado<sup>(5-8)</sup> estimando-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, 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),* ilustrado na 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. Até agora, entretanto, as características térmicas do sisal ainda não foram plenamente avaliadas. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi conduzir análises tanto termo gravimétrico, TGA e sua derivada, DTG, quanto calorimétrica diferencial exploratória, DSC, com medições abrangendo temperaturas associadas com a degradação de compósitos com matriz poliéster reforçados com diferentes frações volumétricas de fibras de sisal.



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

#### 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As fibras de sisal foram obtidas comercialmente da firma SISALSUL e amostras do lote recebido de sisal fora separados para uma avaliação dimensional como apresentada em outras publicações.<sup>(13-15)</sup> Encontrou-se um



diâmetro equivalente médio para este lote de 0,17mm. As propriedades gerais da fibra de sisal estão apresentadas na Tabela 1.

Tubela 1. Caladiensiloas e 1 Tephedades das libras de sisti			
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Diâmetro (µm)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)
1.26 – 1.33	8 - 400	74 - 75	10 – 14
Lignina (%)	Ângulo das	Resistência à	Módulo de
	Microfibrilas (graus)	Tração (MPa)	Elasticidade (GPa)
7.6 – 8.0	20	300 – 1200	17 – 22

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

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 e DSC. 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 poliéster ortofitálica insaturada ainda fluida, mas já misturada com 0,5% de endurecedor metil-etil-cetona. Diferentes frações volumétricas de fibras de sisal: 0%, 10%, 20%, 30% relativamente à quantidade vertida de poliéster, corresponderam aos compósitos curados por 24 horas na temperatura ambiente. A análise TGA/DTG foi realizada em um equipamento modelo 2910 da TA Instrument, Figura 2 (a), que opera a uma taxa de aquecimento de 10ºC/ in no intervalo de temperaturas de 25°C-800°C. A operação foi realizada sob atmosfera de nitrogênio e oxigênio. A análise de DSC foi realizada em um equipamento modelo 2010 da TA Instrument (Figura 2 b), operando a uma taxa de 25°C-250°C. Para os dois tipos de análises, discos finos com 2 mg em peso, correspondendo a aproximadamente 1mm de espessura, foram cortados dos correspondentes cilindros fabricados.



Figura 2 – Equipamentos de análises térmicas: (a) TGA/DTG, e (b) DSC.

# **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Curvas de TGA de variações de perda de massa com a temperatura, juntamente com as derivadas DTG, para o poliéster puro e os compósitos até 30% de fibras de sisal, estão apresentadas nas Figuras 3, 4 e 5. Na Figura 3 observa-se que todas as curvas TGA apresentam o mesmo aspecto com tendência de





coincidirem. Os eventos marcantes nestas curvas são: uma suave perda de massa, primeiro estágio, até cerca de 150°C seguindo-se uma elevada perda até aproximadamente 500°C, segundo estágio, e finalizando com um patamar de perda, terceiro estágio, quase constante até 800°C quando então se encerrou o ensaio.



Figura 3 – Curvas de TGA para compósitos de matriz poliéster reforçado com fibras de sisal.

Eventos similares aos apresentados na Figura 3 também foram obtidos em outros compósitos poliméricos reforçados com distintas fibras lignocelulósicas.<sup>(16,17)</sup> O estágio inicial com perda de massa de 2,9% corresponde à liberação de água adsorvida nos compósitos. O segundo estágio de elevada perda de massa, cerca de 87% até 500°C é conseqüência, sobretudo, da degradação da matriz poliéster. O poliéster empregado no presente trabalho é um polímero térmico, envolve a perda de compostos voláteis e ruptura das cadeias macromoleculares causando despolimerização.<sup>(18)</sup> O terceiro estágio, com perda inferior a 10%, aparentemente está relacionado com a oxidação de elementos como o cálcio e o silício que possam existir nas fibras de sisal.

É importante notar na Figura 3 que a aparente superposição de todas as curvas poderia indicar a inexistência ou um efeito pequeno das fibras de sisal no comportamento termogravimétrico dos compósitos. Na Figura 4, as curvas de DTG revelam um efeito sensível provocado pela introdução das fibras de sisal na matriz de poliéster. Este efeito está associado a possíveis picos secundários superpostos aos picos principais que ocorrem por volta de 200°C e cerca de 320°C.





Figura 4 – Curvas de DTG para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de sisal.

Os picos principais da Fig. 4 ocorrem nos pontos de inflexão das curvas de TGA, cerca de 356-380°C, e estão relacionados com a degradação térmica do poliéster como acima mencionado. Por outro lado, na Fig. 4 podem ser notados picos secundários por volta de 200 a 320°C, superpostos aos picos principais, sobretudo naquele correspondente ao compósito correspondente à maior fração volumétrica de fibras de sisal. Vale mencionar que para o poliéster puro não ocorrem estes picos secundários. Como foram discutidos em trabalhos anteriores,<sup>(16,17)</sup> nesta faixa de temperatura os picos secundários nas curvas DTG, podem ser atribuídos à decomposição térmica da celulose na lignina em fibras naturais.

Uma ampliação de parte das curvas da Figura 4, correspondente ao entorno de 200°C está apresentada na Figura 5. Nesta figura observa-se que a curva de poliéster puro (0% de fibra) não apresenta sinal de alteração. Por outro lado, as curvas dos compósitos revelam nitidamente picos em relação à base de curva de poliéster. Em princípio estes picos poderiam estar associados à participação da liberação da água de cristalização da estrutura lignocelulósica das fibras de sisal. No entorno de 350°C, as curvas dos compósitos tendem a sofrer distorções no sentido de temperaturas mais baixas em relação à curva do poliéster puro. Estas distorções aparentemente correspondem à degradação da celulose e da lignina.<sup>(16,17)</sup>







Figura 5 – Ampliação da curva de DTG para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de sisal.

Curvas de DSC de variação do fluxo de calor com a temperatura, tanto para o poliéster puro quanto para os compósitos de fibras de sisal, estão apresentadas na Fig. 6. Nesta figura observa um decréscimo contínuo em todas as curvas até cerca de 80°C caracterizando picos endotérmicos. Estes picos são mais acentuados quanto maior for a fração incorporada de fibras de sisal. Além disto, ocorre um sensível deslocamento dos picos para menores temperaturas com a fração de fibra. Outro evento exotérmico por volta de 130ºC para todos os compósitos incluindo o poliéster puro (0% de fibra). Para maiores temperaturas, até 200°C, as curvas assumem sua linha de base. Tendo em visa a extrapolação destas linhas de base para menores temperaturas, identificou-se a região dos picos endotérmicos e calculou-se as respectivas entalpias. Os valores de  $\Delta H$  (J/g) estão apresentados na Figura 6 (1,2 para 30%; 21,0 para 10%; 31,7 para 20% e 45,6 J/g para 30% de fibras de sisal). Nota-se que para o poliéster puro, a entalpia é muito pequena, mas cresce marcadamente com a fração de fibra de sisal incorporada ao compósito. Este aumento na absorção de calor está exclusivamente ligado a alterações nas fibras de sisal. Sugere-se que corresponda, nesta faixa de temperatura por volta de 80°C, a energia térmica para liberar a água de formação da celulose e da lignina.<sup>(16)</sup> Com relação aos picos exotérmicos, por volta de 130ºC, eles podem estar associados ao primeiro estágio de degradação das cadeias do poliéster. Comparando com as curvas de DTG (Figuras 4 e 5), observa-se um aumento suave na derivada de todas elas a partir de 130°C. Isto possivelmente corresponde ao inicio da degradação da matriz de poliéster.<sup>(18)</sup>









# 4 CONCLUSÕES

- Análise termogravimétrica, TGA/DTG e calorimétrica, DSC, de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de sisal revelaram uma sensível influência destas fibras no comportamento térmico dos compósitos.
- As curvas de TGA mostram estágios de perdas de massa correspondentes à evolução da umidade adsorvida seguindo-se degradação do poliéster e finalizando, acima de 500°C, com reações inorgânicas de formação de cinzas.
- As curvas de DTG, por outro lado, revelam sensíveis efeitos das fibras de sisal através de picos secundários a 200°C, devido à perda da água de cristalização, e distorções a 320°C devido à degradação da celulose e lignina das fibras.
- As curvas de DSC apresentam picos endotérmicos por volta de 80°C que corresponderiam à energia térmica para liberação da água na estrutura das fibras. Outros picos exotérmicos por volta de 130°C seriam devido ao início do processo de degradação da matriz de poliéster.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, CNPq, CAPES e FENORTE pelo suporte financeiro e bolsas concedidas a esta investigação

# 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, n. 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 NAIR, K.C.M., DIWAN, S.M., S. Thomas, "Tensile properties of short sisal fiber reinforced polystyrene composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, 60(9) p. 1483-1497, 1996.
- 10 JOSEPH, P.V., JOSEPH, K.; THOMAS, S., "Short sisal fiber reinforced polypropylene composites: the role of interface modification on ultimate properties". *Compos. Interf.*, 92(2) p. 171-205, 2002.
- 11 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.*, 291, p. 405–417, 2006.
- 12 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*, 38, p. 1694-1709, 2007.
- 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 ARAUJO C.R., Cinética de decomposição térmica de compósitos poliméricos com fibras de curauá. Tese de Doutorado da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.
- 17 SANTAFÉ J.R., H.P.G., RODRIGUEZ,; R.J.S.; MONTEIRO,; S.N.; CASTILLO, T.E. Characterization of thermogravimetric behavior of polyester composites reinforced with coir fiber, In: *Characterization of Minerals, Metals & Materials Symposium - TMS Conference*, San Diego, CA, USA, Março de 2011, p 1-6.
- 18 MARK H.F., BIKALES, N.M.; OVERBERGER C.G.; MENGES, G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, ed.John Wiley & Sons, Nova York, 1988.