

ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA DE COMPÓSITOS EPOXÍDICOS REFORÇADOS COM FIBRA DE COCO ¹

*Helvio Pessanha Guimarães Santafé Júnior²
Lucas Lopes da Costa³
Sergio Neves Monteiro⁴*

Resumo

Investigou-se a variação com a temperatura dos parâmetros dinâmico-mecânicos de compósitos com matriz epoxídica DGEBA/TETA, estequiométrica, incorporada com até 40% em volume de fibras de coco. Os parâmetros investigados foram o módulo de armazenamento, o módulo de perda e a tangente delta. A investigação foi conduzida no intervalo de temperatura de 25 a 195°C em um equipamento de DMA operando com frequência de 1 Hz sob fluxo de nitrogênio. Os resultados mostraram que a incorporação da fibra de coco longa e alinhada tende a aumentar a rigidez viscoelástica da matriz epoxídica. Ocorreram, entretanto, poucas modificações tanto na temperatura de transição vítrea quanto na capacidade de amortecimento da estrutura, medidos pelo pico da tangente delta. Isto representa uma indicação de que a mobilidade molecular da resina epóxi não é sensivelmente afetada pela interação com as fibras de coco no compósito.

Palavras-chave: Fibra de coco; Compósito epoxídico; Ensaio de DMA; Temperatura de transição vítrea.

DYNAMIC-MECHANICAL ANALYSIS OF EPOXY COMPOSITES REINFORCED WITH COIR FIBER

Abstract

The change with temperature of the dynamic-mechanical parameters of stoichiometric DGEBA/TETA epoxy matrix composites incorporated with up to 40% in volume of coir fiber was investigated. The analyzed parameters were the storage modulus, the loss modulus and the delta tangent. The investigation was conducted in the temperature interval from 25 to 195°C in a DMA equipment operating at 1 Hz of frequency under a flow of nitrogen. The results showed that the incorporation of long and aligned coir fibers tends to increase the viscoelastic stiffness of the epoxy matrix. By contrast, only minor changes occurred in both the glass transition temperature and the damping capacity of the structure as measured by the $\tan \delta$ peaks. These are indications that the epoxy molecular mobility is not sensibly affected by interaction with the coir fibers in the composites.

Key words: Coir fiber; Epoxy composite; DMA test; Glass transition temperature.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *M.Sc., Doutorando, 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. santafejr@uenf.br*

³ *Graduando, LAMAV – CCT/UENF.*

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

1 INTRODUÇÃO

Mundialmente o coco (*Cocos nucifera*), tanto verde quanto ao final da sua maturação, é reconhecido como uma fonte de alimento, energia e materiais.⁽¹⁻⁴⁾ Do fruto do coco verde extrai-se água e do coco maduro, polpa e óleo. Cascas, folhas e a madeira do tronco podem ser queimados para finalidades energéticas, inclusive para a produção de carvão siderúrgico.⁽⁵⁾ Os materiais obtidos do coco, sobretudo das fibras de sua casca, estão se tornando cada vez mais importantes na moderna engenharia, particularmente para a indústria automobilística.⁽⁶⁾

A utilização da fibra de coco incorporada à matriz de compósitos poliméricos⁽⁷⁻¹⁰⁾ apresenta diversas vantagens quando comparada a outras fibras sintéticas. Tais vantagens estão relacionadas às propriedades e características das fibras lignocelulósicas. Destacam-se o baixo custo e a baixa densidade destas fibras naturais, além de não serem abrasivas, o que preserva os equipamentos que as processam, e também poderem ser modificadas por agentes químicos. No momento atual, as fibras lignocelulósicas como a do coco são especialmente valorizadas por serem ambientalmente corretas, ou seja: renováveis, biodegradáveis e neutras em relação à emissão de gases que estão causando o aquecimento global.⁽¹¹⁻¹³⁾

Em relação às propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos incorporados com fibras de coco, verificou-se⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ que não ocorre um efeito de reforço em ensaios de flexão que, pela velocidade de formação da ordem de 10^{-5} m/s, podem ser considerados quase estáticos. Por outro lado, em recente publicação⁽¹⁷⁾ sobre o comportamento mecânico em condições dinâmicas, velocidade de deformação da ordem de 10^{-3} m/s através de ensaios de DMA, de compósitos com matriz poliéster incorporada com fibras de coco, constatou-se redução nos módulos tanto de armazenamento (E') quanto do de perda (E''), bem como diminuição no valor e posição dos picos de tangente delta ($\tan \delta$).

Uma vez que existe um crescente interesse por resultados de DMA em compósitos poliméricos com fibras naturais,⁽¹⁸⁻²²⁾ o presente trabalho investigou de forma preliminar os parâmetros de DMA de compósitos com matriz epoxídica incorporada com fibras longas e alinhadas de coco.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Fibras extraídas da casca de coco verde foram obtidas da empresa Coco Verde Reciclado⁽²³⁾ na forma de um lote emaranhado com cerca de 5 kg. Deste lote, 100 fibras foram aleatoriamente retiradas para avaliar estatisticamente o comprimento, o diâmetro e a densidade através de 10 medidas por fibra. A Figura 1 apresenta histogramas da distribuição do comprimento (a) e do diâmetro (b) das fibras medidas. Com base nesta avaliação estatística, obteve-se comprimento médio de $178,86 \pm 42,20$ mm, diâmetro médio de $0,28 \pm 0,10$ mm e densidade média de $0,947 \pm 0,23$ g/cm³.

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

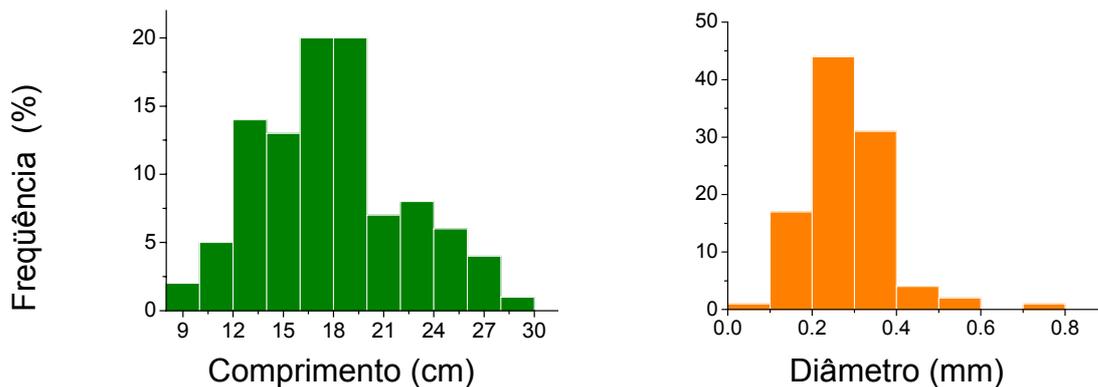


Figura 1 - Distribuição estatística do comprimento (a) e diâmetro (b) das fibras de coco.

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, 0% de fibra, foi submetido a ensaio de DMA no módulo de flexão de três pontos em um equipamento da TA Instruments, modelo Q800, operando com frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 3°C/min, sob fluxo de nitrogênio. Este sistema pertence ao Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, IMA/UFRJ.

Curvas de variação de E' , E'' e $\tan \delta$ com a temperatura foram simultaneamente registradas entre 25°C e 195°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 coco.

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.

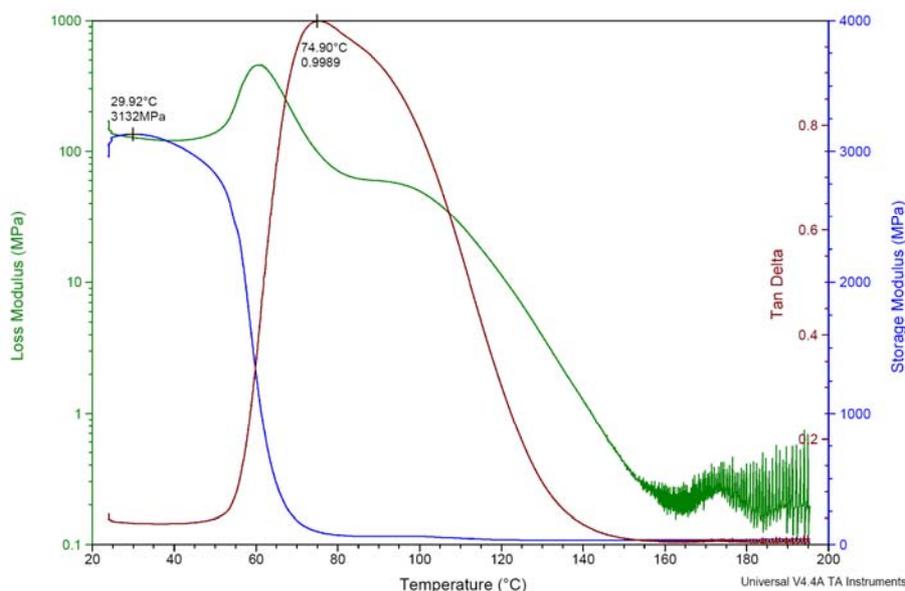


Figura 2 - Curvas de DMA para a primeira corrida de ensaio da resina epóxi pura.

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 195°C em uma rampa de temperatura de 3°C/min correspondente a um tempo total

de aproximadamente 1 hora. 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.⁽¹⁹⁾ Em particular, a temperatura no pico da $\tan \delta$ está associada à máxima temperatura de transição vítrea, T_g .⁽²²⁾

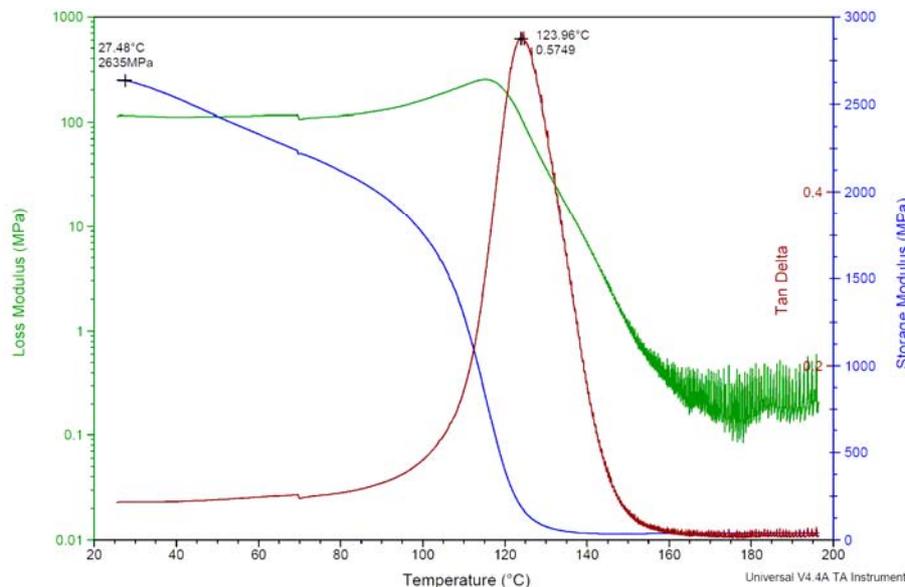
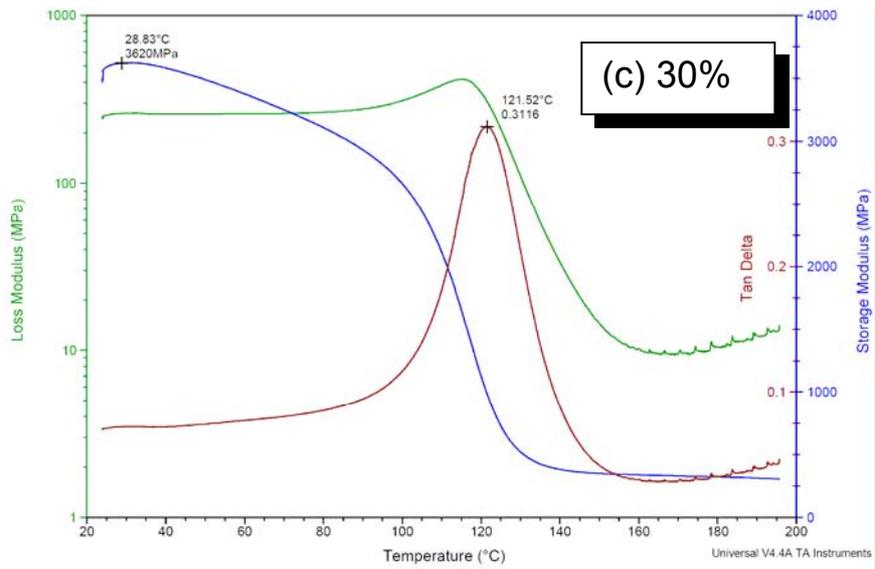
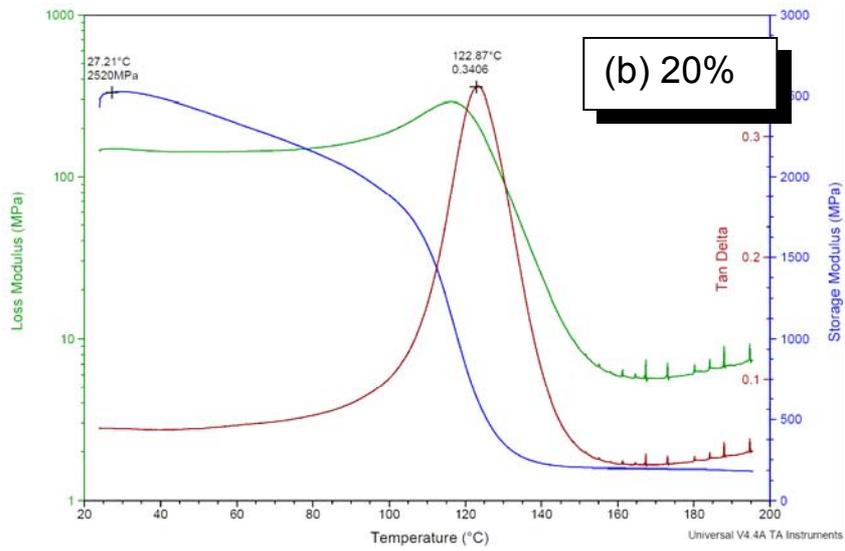
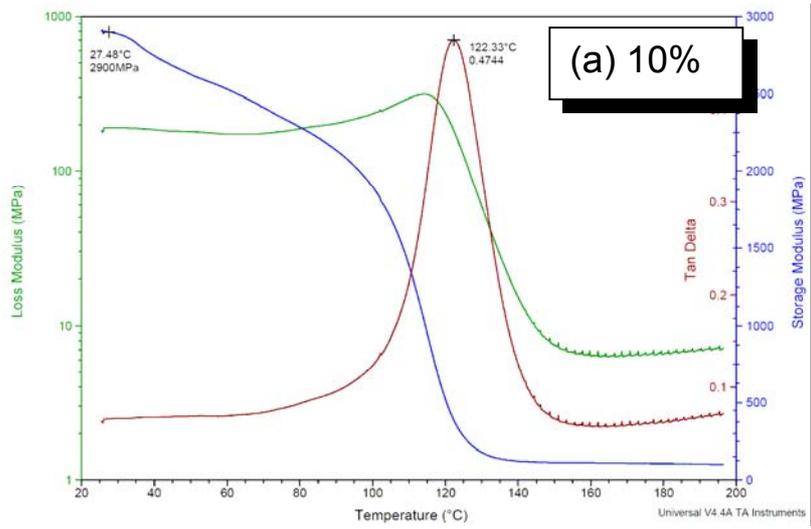


Figura 3 - Curvas de DMA para a segunda corrida de ensaio da resina epóxi pura.

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,⁽¹⁷⁾ além de uma de um deslocamento para temperaturas mais elevadas, tem-se um decréscimo no nível das curvas. Isso indica que o reaquecimento da 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 TETA continua reagindo com os anéis da molécula epoxídica DGEBA, provocando reticulações que além de retardar a amorfização da estrutura, torna-a mais plástica.

O efeito da incorporação da fibra de coco pode ser avaliado nas curvas de DMA dos compósitos. A Figura 4 apresenta as curvas de segunda corrida de ensaio DMA para os compósitos com: (a) 10%; (b) 20%; (c) 30% e (d) 40% em volume. Curvas de primeira corrida obviamente foram feitas para esses compósitos, mas não estão apresentadas por limitação de espaço o presente trabalho. Vale, entretanto, comentar que resultados similares aos da epóxi pura (Figuras 2 e 3), foram obtidos para cada um dos diferentes compósitos. Ou seja, com o reaquecimento da segunda corrida, todas as curvas foram deslocadas para maiores temperaturas. Em particular, as curvas de E' , além de deslocadas, também aumentaram de valor.



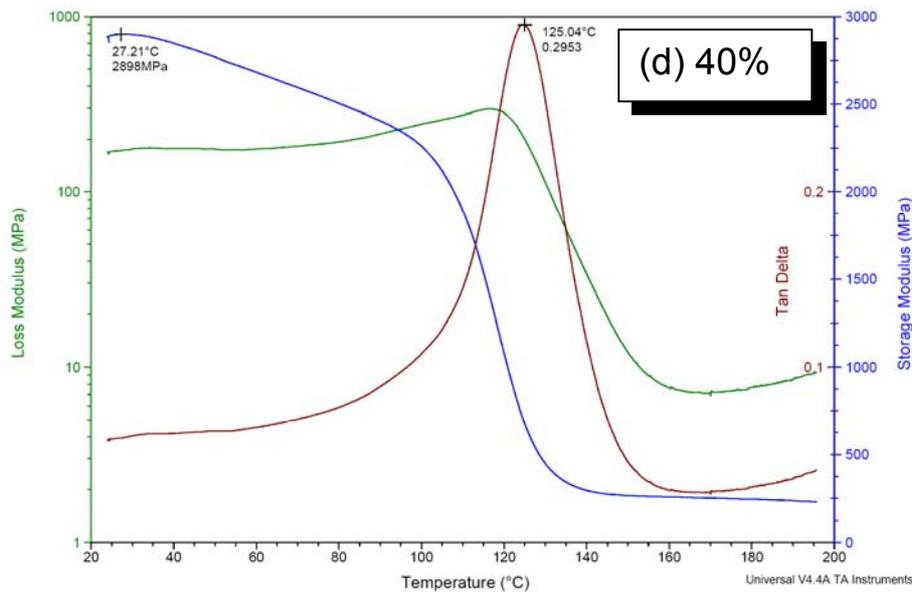


Figura 4 - Curvas de DMA para a segunda corrida de ensaios de compósitos de matriz epóxi com: (a) 10%; (b) 20%; (c) 30% e (d) 40% em volume de fibra de coco.

Na Figura 4 nota-se que, como na resina epóxi pura, a segunda corrida do ensaio DMA aumentou a temperatura de transição vítrea e reforçou a rigidez dos compósitos. Outros resultados importantes podem ser entendidos comparando-se todas as curvas de segunda corrida, da epóxi pura (Figura 3) e dos compósitos (Figura 4).

Nesta comparação verifica-se que a T_g medida no pico da $\tan \delta$ praticamente não varia. O mesmo acontece com o pico em E'' e no início da curva de E' . Estes resultados indicam que a introdução de fibras de coco na matriz epoxídica não altera o intervalo de transição vítrea do material. Em princípio, isto significa que a fibra de coco não está interferindo na capacidade de amorfizar da resina epóxi.⁽¹⁹⁾ Este resultado difere do comportamento dinâmico-mecânico dos compósitos com matriz poliéster⁽¹⁷⁾ nos quais a fibra de coco interfere com a T_g .

Uma diferença significativa pode ser constatada no nível da curva E' antes da queda que ocorre por volta de 100°C. O valor de E' é superior nos compósitos (Figura 4), comparativamente com a resina epóxi pura (Figura 3). Uma vez que E' está diretamente relacionado com a capacidade do material suportar cargas mecânicas com deformação viscoelástica recuperável,⁽²²⁾ os maiores valores de E' indicam que os compósitos são mais rígidos que a resina pura. Este resultado também difere do obtido para os testes de DMA com fibras de coco incorporadas em resina poliéster.⁽¹⁷⁾ Assim, diferente da resina poliéster, a epóxi possivelmente acopla-se melhor à fibra de coco permitindo transferência mais efetivas de esforços viscoelásticos da matriz para a fibra.

4 CONCLUSÕES

Uma análise preliminar dos parâmetros dinâmico-mecânicos de compósitos com matriz epóxi DGEBA/TETA estequiométrica reforçada com fibras longas e alinhadas de coco mostrou diferenças significativas no efeito de reaquecimento da estrutura, mas mudanças limitadas por introdução destas fibras na matriz.

Após uma primeira corrida de ensaio DMA até 195°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 195°C antes da segunda corrida.

A introdução das fibras de coco na matriz epoxídica pouco afeta a temperatura de transição vítrea, mas causa sensível aumento na rigidez. A possível causa seria o reforço viscoelástico da fibra de coco devido ao efetivo acoplamento à matriz epoxídica.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, CNPq, CAPES e FENORTE/TECNORTE. Um agradecimento especial é estendido à Prof. Bluma Guenther Soares pela colaboração no uso do equipamento de DMA do Instituto de Macromoléculas, IMA/UFRJ.

REFERÊNCIAS

- 1 SATYANARAYANA, K.G.; PILLAI, C.K.S.; SUKUMARAN, K.; PILLAI, S.C.K.; ROHATGI, P. K.; VIJAYAN, K. J. Structure property studies of fibres from various parts of the coconut tree, **J. Mater. Sci.**, v. 17, p. 2453–2462, 1982.
- 2 PRASAD, S.V.; PAVITHRAM, P.K.; ROHATIGI, P.K. Alkali treatment of coir fibres for coir-polyester composites. **J. Mater Sci.** v. 18, p. 1443-1454, 1983.
- 3 SILVA, G.G.; SOUZA, D.A.; MACHADO, J.C.; HOURSTON, D.J. Mechanical and thermal characterization of native Brazilian coir fiber. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 76, p. 1197-1206, 2000.
- 4 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.
- 5 MONTEIRO, S N.; OLIVEIRA, L.B.; BENTES, M.A.G.; DA SILVA, R C L ; VIEIRA, C.M.F. Carbonização de cascas de coco. In: 62º CONGRESSO ANUAL DA ABM / 62nd ABM INTERNATIONAL ANNUAL CONGRESS, Julho de 2007, Vitoria - ES. p. 944-952.
- 6 http://www.mecanicaonline.com.br/2005/01_janeiro/engenharia/daimler_chrysler_meio_ambiente.htm, Acesso em: 07 fev. 2008.
- 7 SATYANARAYANA, K.G.; SUKUMARAN, K.; KULKARNI, A.G.; PILLAI, S.G.K.; ROHATGI, P.K. Fabrication and properties of natural fibre-reinforced polyester composites. **Composites**. v. 17, p. 329–333, 1986.
- 8 BALEY, C.; D'ANSELME, T.; GUYADER, J. Mechanical Properties of Coir Fiber Reinforced Polymeric Composites. **Composites**, v. 37, p. 28-33, 1997.
- 9 HILL, C.A.S.; KHALIL, H.P.S.A. The effect of environmental exposure upon the mechanical properties of coir or palm fiber reinforced composites. **J. Appl Polym. Sci.** v. 77, p 1322–1330, 2000.
- 10 ROUT, J.; MISRA, M.; TRIPATHY, S.S.; NAYAK, S.K.; MOHANTY, A.K. The influence of fibre treatment on the performance of coir-polyester composites. **Comp. Sci. Technol.** v. 61, p. 1303 – 1310, 2001.
- 11 BLEZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose-based fibres. **Prog. Polym. Sci**, v. 24, p. 221-274, 1999.
- 12 PEIJS, T. Natural Fiber Base Composites. **Mater. Technol.**, v. 15, p.281-285, 2000.

- 13 MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. Sustainable biocomposites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. **J. Polym. Environ.** v. 10, p. 19-26, 2002.
- 14 MONTEIRO, S.N.; TERRONES, L.A.H.; LOPES, F.P.D.; D'ALMEIDA, J.R.M. Mechanical Strength of Polyester Matrix Composites Reinforced with Coconut Fiber Wastes, **Rev. Mater.**, v.10(4), p.571-576, 2005.
- 15 MONTEIRO, S.N.; TERRONES, L.A.H.; LOPES, F.P.D.; D'ALMEIDA, J.R.M., Structural characteristics and properties of coir fiber wastes reinforced polymeric composites, In: III INTERNATIONAL CONGRESS ON MATERIALS, Cartagena, Colombia, 2005, p. 1-6.
- 16 MONTEIRO, S.N.; TERRONES, L.A.H.; CARVALHO, E.A.; D'ALMEIDA, J.R.M. Efeito da interface fibra/matriz sobre a resistência de compósitos poliméricos reforçados com fibras de coco. **Rev. Mater.** v. 11(4), p.395-402, 2006.
- 17 MONTEIRO, S.N.; SANCHÉZ, R.J.; LOPES, F.P.D.; MENEZES, G.W. Avaliação dinâmico-mecânica de compósitos de matriz poliéster incorporada com fibras de coco. In: 62º CONGRESSO ANUAL DA ABM / 62ND ABM INTERNATIONAL ANNUAL CONGRESS, 2007, Vitoria - ES. p. 852-860.
- 18 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.
- 19 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.
- 20 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.
- 21 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.
- 22 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.
- 23 <http://www.cocoverderj.com.br/> , Acesso em: 07 fev. 2008.