

COMPORTAMENTO DINÂMICO MECÂNICO EM COMPÓSITOS DE POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRAS DE CURAUÁ DE DIFERENTES DIÂMETROS¹

Noan Tonini Simonassi²
Frederico Muylaert Margem³
Sergio Neves Monteiro⁴

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 poliéster reforçados com 30% em volume de fibra de curauá e estudou-se também influência do diâmetro médio das fibras nesses resultados. 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 qualidades de fibra de curauá. Os resultados revelaram que a incorporação da fibra de curauá diminui a rigidez viscoelástica do compósito com matriz poliéster 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 curauá. Isto indica que a mobilidade molecular da poliéster é consideravelmente afetada pela interação com as fibras de curauá nos compósitos.

Palavras-chave: Fibras de curauá; Matriz poliéster; Comportamento dinâmico mecânico; Temperatura de transição vítrea.

DYNAMIC-MECHANICAL BEHAVIOUR IN POLYESTER COMPOSITES REINFORCED WITH CURAUA FIBER WITH DIFFERENT DIAMETER

Abstract

Composites reinforced with natural fibers are being increasingly studied for its benefits toward those with synthetic fibers. In the present work, was studied the variation with temperature of the mechanical-dynamic parameters of polyester matrix composites reinforced with 30% in volume of fiber curauá fibers and studied also influences of different fiber diameter in those results. Dynamic-mechanical testing (DMA) provided the storage modulus, E' , and loss modulus, E'' , as well as tangent delta, $\tan \delta$, for composites with different curauá fiber qualities. Results showed that the incorporation of curauá fiber decreases the stiffness of the viscoelastic matrix composite polyester due to low interfacial interaction fiber/matrix, which hinders the transfer of mechanical strain to the fiber matrix, changes also occur at the peak of $\tan \delta$ and the glass transition temperature with incorporating fibers. It indicates that the molecular mobility of the polyester is considerably affected by interaction with curauá fibers in the composites.

Key words: Curaua fiber; Composites; Polyester matrix; Dynamic-mechanical behavior; Glass transition temperature.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil

² Aluno de graduação, Engenharia metalúrgica. UENF. Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

³ Engenheiro eletricitista. DSc, Pesquisador. UENF. Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

⁴ Engenheiro de materiais. PhD. Professor titular. IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O uso de matérias-primas de fontes renováveis vem sendo objeto de diversos estudos e pesquisas, devido ao seu potencial na substituição de derivados petroquímicos. As fibras naturais apresentam um grande potencial de aplicações industriais nas áreas de revestimento interno de automóveis, ônibus e caminhões, bem como em painéis para construção civil.

Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas, ou seja, fibras extraídas de diferentes partes de plantas vêm sendo cada vez mais investigados⁽¹⁻³⁾ e até mesmo empregados industrialmente⁽⁴⁻⁶⁾ 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, entre outras razões, 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,^(7,8) denominados compósitos verdes.

A fibra de curauá extraída das folhas de uma espécie amazônica, cujo nome científico (*Ananas erectifolius*) correspondente ao mesmo gênero do abacaxi, tem grande potencial como um novo material para aplicações em engenharia.⁽⁹⁻¹⁴⁾

Pesquisas iniciadas há cerca de 10 anos⁽¹⁵⁻¹⁸⁾ revelaram propriedades físicas e mecânicas bem como características estruturais propícias para incorporação da fibra de curauá em compósitos poliméricos. Em particular, constataram-se resistências mecânicas de compósitos de fibra de curauá reforçando matriz de poliéster⁽¹⁷⁾ comparável aos maiores valores obtidos em compósitos reforçados por fibras naturais como os de juta na matriz de poliéster.⁽¹⁹⁾ Além da matriz de poliéster, outra matriz termofixa que também apresenta resultados mecânicos superiores quando reforçada com fibras lignocelulósicas de alta resistência é a polimérica.⁽²⁰⁾

Um importante ensaio de avaliação dinâmica do comportamento mecânico de polímeros e compósitos poliméricos é o DMA conhecido por suas iniciais em inglês (*dynamic mechanical analysis*).⁽²¹⁾ Estudos sobre o comportamento mecânico através de ensaios de DMA estão revelando efeitos significativos resultantes da incorporação de fibras naturais lignocelulósicas em matrizes poliméricas.⁽²²⁻²⁶⁾

No caso das fibras de curauá, investigações do comportamento dinâmico-mecânico em compósitos de poliuretano e polipropileno reforçados com fibras moídas de curauá mostraram maior capacidade de amortecimento.^(27,28) Entretanto, ainda não existem trabalhos comparando o efeito do diâmetro dessas fibras no comportamento dinâmico-mecânico nesses compósitos. Assim, o objetivo do presente trabalho foi realizar uma avaliação sobre o comportamento dinâmico-mecânico de compósitos poliméricos de matriz poliéster cristal, reforçado com fibras de curauá contínuas e alinhadas de diferentes tamanhos de diâmetro.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As fibras de curauá foram adquiridas de um fornecedor local da Amazônia. Uma análise estatística efetuada com 100 fibras individuais revelou uma distribuição de diâmetros apresentados na Figura 1.

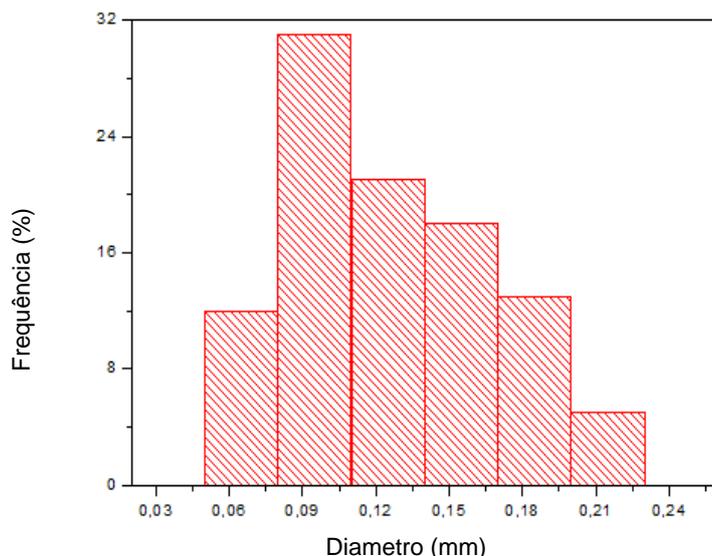


Figura 1. Distribuição estatística do comprimento das fibras.

Após um processo de limpeza e secagem em estufa a 60°C, as fibras foram colocadas de forma contínua em toda a extensão de 12 mm do comprimento de um molde retangular de silicone com dimensões de 12 x 6 mm. Resina poliéster foi adicionada ao molde juntamente com fibras de curauá. Os compósitos tiveram 30% de seu volume incorporados com fibras variando-se apenas o diâmetro médio destas. Para os menores diâmetros encontrados no histograma (entre 0,05 mm e 0,08 mm) estão as fibras consideradas finas, enquanto que os demais diâmetros serão considerados fibras grossas. Os compósitos fabricados foram deixados curar por 24 horas à temperatura ambiente de aproximadamente 25°C.

Para a realização da análise dinâmico-mecânica (DMA) utilizou-se um equipamento da TA Instruments, modelo Q800, empregando o dispositivo de ensaio de flexão em três pontos. Os parâmetros de ensaio usados foram os seguintes: amplitude = 20 µm, frequência = 1 Hz, faixa de aquecimento = 25 a 195°C, força estática = 550 mN, força dinâmica = 500 mN e taxa de aquecimento = 3°C/min, sob fluxo de nitrogênio.

A Figura 2 ilustra o equipamento de DMA do Instituto de Macromoléculas da UFRJ utilizado neste trabalho.



Figura 2. Equipamento de DMA do IMA/UFRJ utilizado nesta investigação.

Dos ensaios de DMA foram determinados os valores do módulo de armazenamento (E'), do módulo de perda (E'') e a $\tan \delta$, com o objetivo de se verificar a eficiência dinâmica do reforço das fibras de curauá na matriz poliéster.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aspectos relevantes na comparação das curvas são as alterações provocadas no módulo de armazenamento. Nas curvas de E' , relacionadas com a rigidez viscoelástica do material, tem-se um deslocamento para temperaturas mais elevadas.

O efeito da incorporação da fibra de curauá pode ser avaliado nas curvas de DMA que se seguem. A Figura 3 apresenta a variação do módulo de armazenamento E' com a temperatura para os compósitos investigados. Nesta figura, nota-se uma tendência a maiores níveis de E' para o compósito com fibras finas de curauá, tanto em relação a fibras grossas quanto em relação a resina pura. O valor de E' está diretamente ligado à capacidade do material suportar cargas mecânicas com deformação recuperável.⁽²⁹⁾

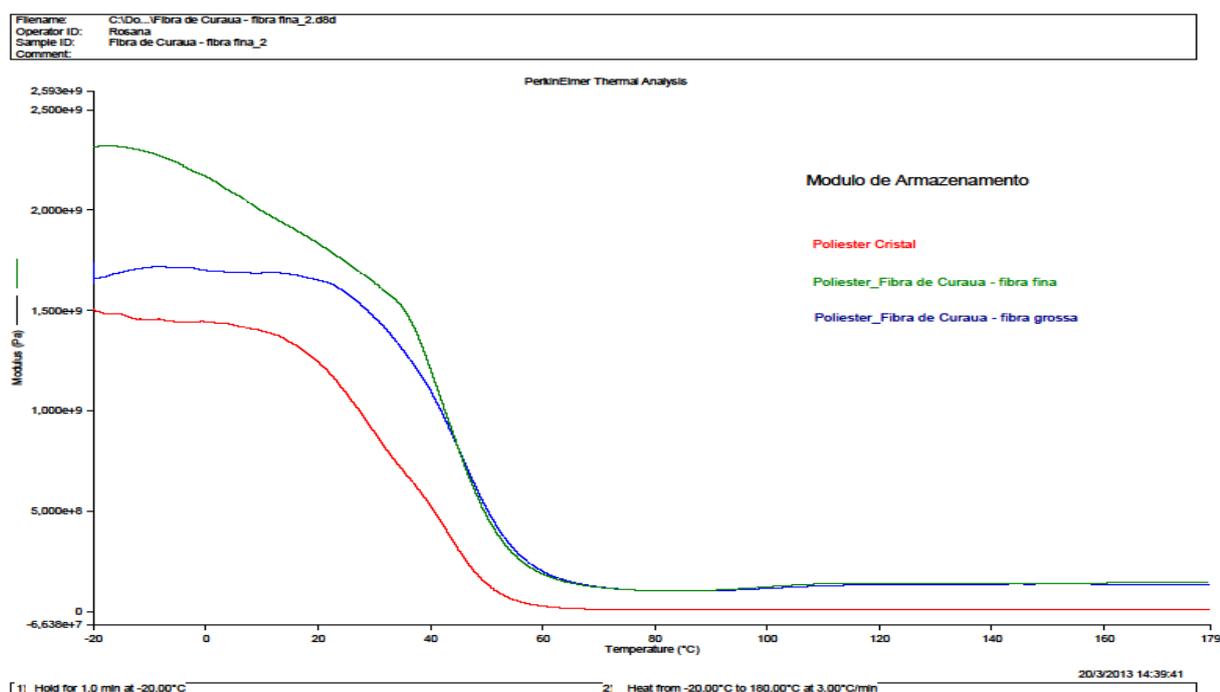


Figura 3. Variação de E' com a temperatura para os compósitos de fibra de curauá.

Isto indica que a introdução da fibra de curauá tende a aumentar a rigidez dinâmica dos compósitos e que as fibras mais finas com menos imperfeições vacâncias e poros tem uma ação mais presente no material com gerando um aumento mais substancial. A tendência a maiores valores de E' com a quantidade de fibra de curauá, Figura 3 corrobora este fato. É interessante notar que no caso das fibras de coco, muito mais fracas que as de curauá,⁽⁷⁾ existe uma tendência de E' não variar muito nos compósitos.

A Figura 4 apresenta a variação do módulo de perda E'' com a temperatura para os compósitos investigados. De um modo geral, estas curvas de E'' mostram picos por volta de 68°C que podem ser identificados como os picos α de relaxação. Uma leve tendência de maiores valores de E'' para frações de fibra mais finas de curauá em

relação a fração de fibras mais grossas e a resina pura (Figura 4). Considerando-se o nível do pico, aproximadamente 250 MPa para a resina pura,⁽²⁸⁾ tem-se uma indicação de aumento muito pequeno em E'' com a introdução de fibras na matriz poliéster, entretanto ocorre uma grande variação da temperatura de ocorrências dos picos, podemos ver que os picos dos compósitos são deslocados para temperaturas mais altas, uma vez que este pico é atribuído à mobilidade das cadeias da matriz,⁽²⁷⁾ sugere-se que as fibras de curauá causem redução na flexibilidade molecular dos compósitos poliméricos.

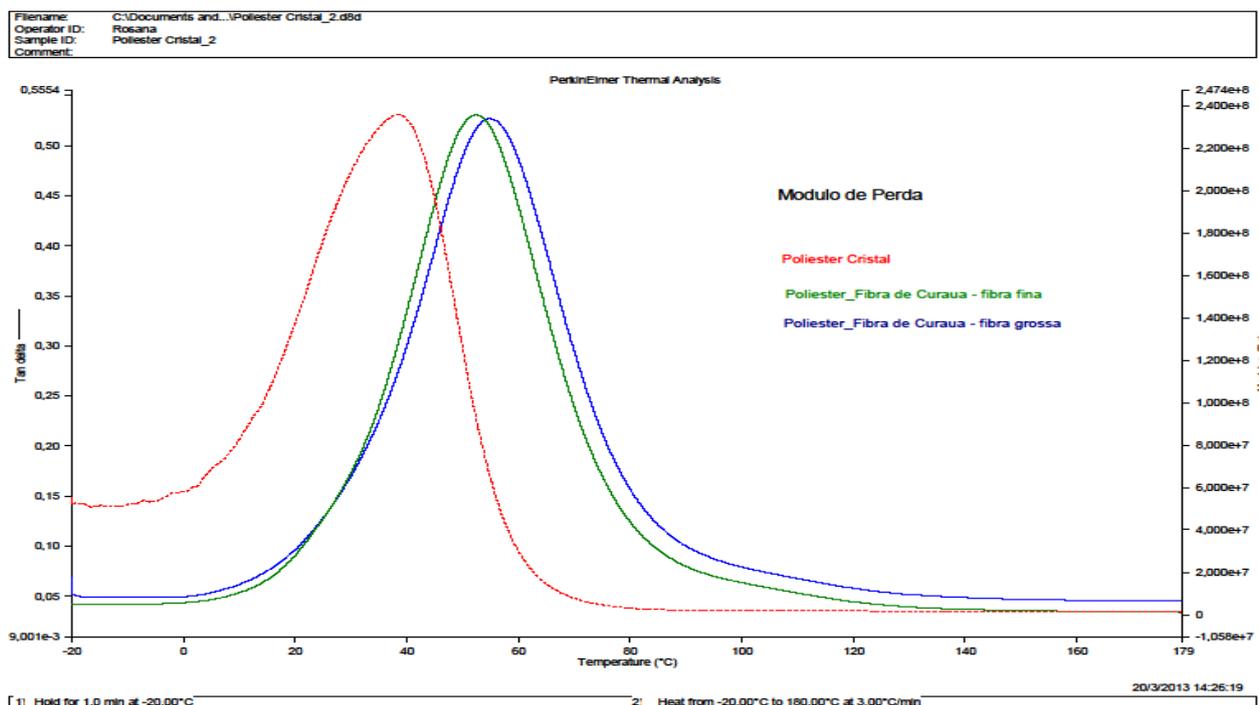


Figura 4. Variação de E'' com a temperatura para os compósitos de fibra de curauá.

A Figura 5 apresenta a variação da $\tan \delta$ com a temperatura para os compósitos investigados. Nesta figura fica evidente a sensível redução na amplitude dos picos com a inclusão de fibras de curauá incorporada aos compósitos. No caso da poliéster pura, como já apresentado em outro trabalho,⁽²⁸⁾ a amplitude do pico é cerca de 1,1, ou seja, significativamente superior à dos compósitos com fibras de curauá.

É importante recordar que a $\tan \delta$ representa o fator de perda mecânica, medido pela razão E''/E' , que se traduz na capacidade de amortecimento do material. Este amortecimento está associado ao equilíbrio entre a fase elástica e fase viscosa em uma estrutura polimérica, no caso a poliéster da matriz dos compósitos reforçados com fibras de curauá do presente trabalho.

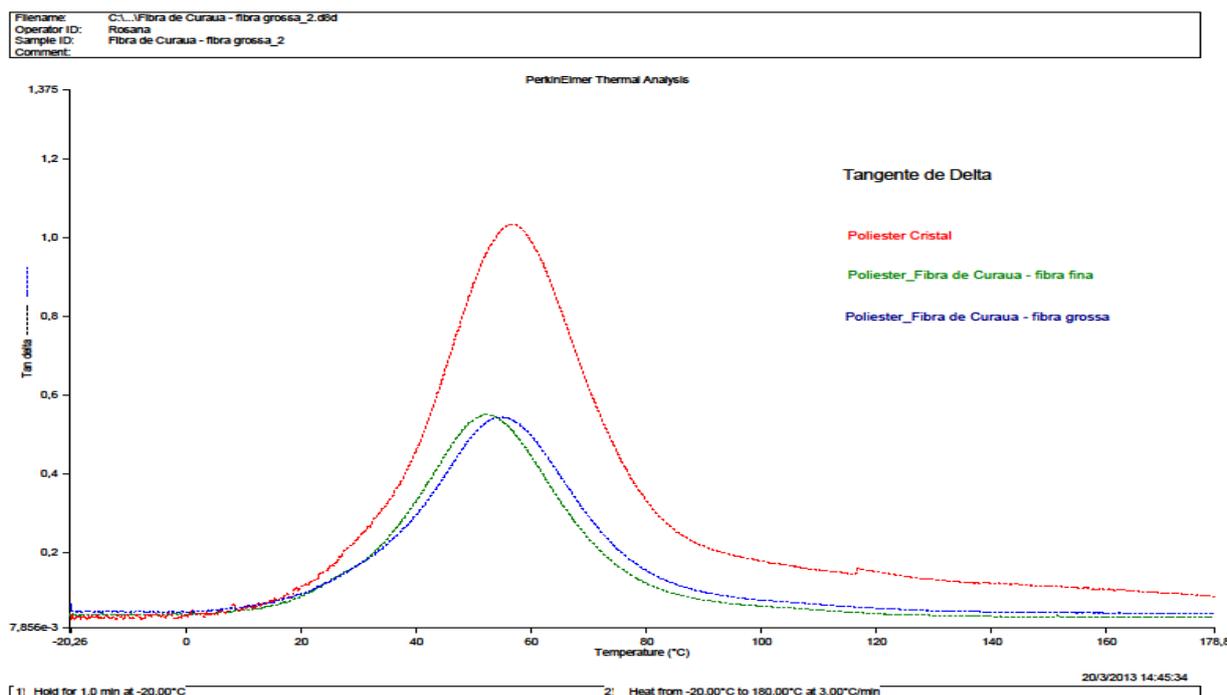


Figura 5. Variação de $\tan \delta$ com a temperatura para os compósitos de curauá.

O fato da incorporação de fibras de curauá finas e grossas resultarem em redução na amplitude (Figura 5) dos picos de $\tan \delta$ dos compósitos é uma consequência das fibras suportarem parcialmente a tensão dinâmica aplicada. Assim, somente parte desta tensão pode ser transferida para deformar a interface fibra/matriz. Deste modo, a dissipação de energia fica restrita à matriz e à interface. Quanto mais resistente for a interface, conseqüentemente menor será a dissipação de energia.⁽²⁸⁾ Finalmente, um aspecto relevante da $\tan \delta$ é a sua associação com o limite superior no valor da temperatura de transição vítrea, T_g , do compósito. Como foi verificado anteriormente,⁽²⁸⁾ a temperatura do pico de $\tan \delta$ da resina pura é da ordem de 62°C. Por outro lado (Figura 5), os compósitos reforçados com fibras de curauá possuem picos pouco abaixo deste valor, por volta de 58°C. Isto indica que essas fibras, como acontece com outras lignocelulósicas,⁽²⁸⁾ tendem a amorfizar os compósitos poliméricos, reduzindo o valor da sua T_g .

4 CONCLUSÕES

Fibras mais finas de curauá com menos imperfeições, vacâncias e poros tem uma ação mais presente no material com gerando um aumento mais substancial do módulo de armazenamento.

- A incorporação de fibras de diferentes diâmetros na matriz de poliéster não gera grandes variações nos valores dos módulos de perda entretanto desloca os mesmos para temperaturas mais elevadas.
- A temperatura do pico de $\tan \delta$ da resina pura é da ordem de 62°C. Por outro lado os compósitos reforçados com fibras de curauá finas e grossas possuem picos pouco abaixo deste valor, por volta de 58°C, logo as fibras de curauá tendem a amorfizar os compósitos poliméricos, reduzindo o valor da sua T_g .

Agradecimentos

Os autores agradecem à Faperj, CNPq, Capes e Fenorte/Tecnorte. É também motivo de agradecimento a permissão do IMA/UFRJ para a realização dos ensaios de DMA.

REFERÊNCIAS

- 1 BLEDZKI, 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(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(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 CARASCHI, J.C.; LEÃO, A.L. Chemical and thermal characterization of curaua fiber. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRONTIERS OF POLYMERS AND ADVANCED MATERIALS, Poznan, Polonia, 1999, p. 13-14.
- 10 CARASCHI, J.C.; LEÃO, A.L. Characterization of curaua fiber. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v. 353, p. 149-152, 2000.
- 11 MONTEIRO S.N.; DE DEUS, J.F.; d'ALMEIDA, J.R.M. Mechanical and structural characterization of curaua fibers. In: PROCEEDINGS OF CHARACTERIZATION OF MINERALS, METALS & MATERIALS - TMS CONFERENCE, San Antonio, EUA, Março, 2006, p. 1-7.
- 12 TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K.G.; SYDENSTRICKER, T.H.D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curaua fibers. **Composites: Part A**, v. 38, p. 2227-2236, 2007.
- 13 MARQUES, G.; GUTIERREZ, A.; DEL RIO, J.C. Chemical characterization of lignin and lipophilic fractions from leaf fibers of curaua (*Ananas erectifolius*). **J. Agric. Food Chem.**, v. 55, p. 1327-1336, 2007.
- 14 MONTEIRO, S.N.; AQUINO, R.C.M.P.; LOPES, F.P.D. Performance of curaua fibers in pullout tests. **J. Mater. Sci.**, v. 43, p.489-493, 2008.
- 15 LEÃO, A.L.; TAN, I.H.; CARASCHI, J.C. Curaua fiber – A tropical natural fiber from Amazon – Potential and applications in composites. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED COMPOSITES, Hurghada, Egito, Maio, 1998, p. 557-564.
- 16 DE ARAUJO, C.R.; PERLAZA, L.C.; MOTHÉ, C.G. Thermal properties of commercial and castor oil polyurethane composites with curaua fiber. **Natural Polym. and Composites**, v. 4, p. 547-550, 2002.
- 17 MONTEIRO, S.N.; AQUINO, R.C.M.P.; LOPES, F.P.D.; CARVALHO, E.A.; D'ALMEIDA, J.R.M. Comportamento mecânico e características estruturais de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas e alinhadas de curaua. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 197-203, 2006.

- 18 MONTEIRO, S.N.; FERREIRA, A. S.; AQUINO, R.C.M.P.; LOPES, F.P.D.; d'ALMEIDA, J.R.M. Fracture behavior of curaua fiber reinforced polyester composites, In: PROCEEDINGS OF CHARACTERIZATION OF MINERALS, METALS & MATERIALS - TMS CONFERENCE, Orlando, EUA, Fevereiro, 2007, p. 1-6.
- 19 MOHANTY, A.K.; MISRA, M. Studies on jute composites - A literature review. **Polym.-Plast. Technol. & Eng.**, v. 34, p.729-792, 1995.
- 20 SHAH, A.N.; LAKKAD, S.C. Mechanical Properties of Jute Reinforced Plastics, **Fiber Sci. & Technol.** vol.15, p. 41-46, 1981.
- 21 MENARD, K. P. **Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction.** Boca Raton: CRC Press, 1999.
- 22 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.
- 23 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.
- 24 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.
- 25 ARAUJO, C. R. Cinética de decomposição de compósitos com fibras de curauá. 2003, 230 p. Tese de Doutorado em Química – EE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- 26 MOTHÉ, C.G.; ARAÚJO, C.R. Caracterização DMA de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá. **Polím. Ciênc. Tecnol.** v. 4, p. 274-278, 2004.
- 27 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.
- 28 MONTEIRO, S.N.; SANCHÉZ, R.J.; LOPES, F.P.D.; MENEZES, G.W. Avaliação de DMA de compósitos de matriz poliéster incorporada com fibras de coco. In: 62^o CONGRESSO ANUAL DA ABM, 2007, Vitória, ES. p. 852-860.