

# COMPORTAMENTO DINÂMICO MEDIDO POR ENSAIOS DE DMA DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE PIAÇAVA REFORÇANDO MATRIZ DE RESINA EPOXI <sup>1</sup>

*Denise Cristina de Oliveira Nascimento*<sup>2</sup>

*Sergio Neves Monteiro*<sup>3</sup>

*Bluma Guenther Soares*<sup>4</sup>

*Rubén Jesus Sanchez Rodriguez*<sup>5</sup>

*Djalma Souza*<sup>6</sup>

## Resumo

O objetivo deste trabalho foi investigar o comportamento dinâmico-mecânico de compósitos com diferentes frações, até 30% em volume de fibras contínuas e alinhadas de piaçava reforçando matriz epoxídica. Esta investigação foi realizada através de ensaios de DMA operando em módulo de flexão no intervalo de temperaturas de 25 a 195°C. Curvas de variação dos módulos de armazenamento e de perda bem como da tangente delta com a temperatura mostraram mudanças significativas na resistência viscoelástica da matriz epoxídica com a fração incorporada de fibras de piaçava. Foram também encontradas alterações sensíveis na temperatura de transição vítrea e nos parâmetros de amortecimento em decorrência da interação dinâmica dessas fibras com as cadeias moleculares da matriz epoxídica.

**Palavras-chave:** Fibra de piaçava; Compósito epoxídico; Ensaio de DMA; Parâmetro viscoelástico.

## DYNAMIC BEHAVIOR MEASURED BY DMA TESTS IN EPOXY MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH PIASSAVA FIBERS

### Abstract

The objective of this work was to investigate the dynamic-mechanical behavior of composites with different fractions of continuous and aligned piassava fibers, up to 30% in volume, as reinforcement for an epoxy matrix. This investigation was performed by means of DMA tests operating in a flexural mode within the temperature interval from - 25 a 195°C. Temperature dependent curves for the storage and the loss moduli as well as the delta tangent showed significant changes in the viscoelastic resistance of the epoxy matrix with the incorporated fraction of piassava fibers. Sensible changes in the glass transition temperature and the damping parameter were also found as a consequence of the piassava fibers dynamic interaction with the molecular chains of the epoxy matrix.

**Key words:** Piassava fiber; Epoxy composite; DMA test; Viscoelastic parameter.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *Doutoranda – Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Laboratório de Materiais Avançados LAMAV. Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil. dcristina@uenf.br .*

<sup>3</sup> *PhD, Professor Titular. Lamav – CCT/UENF.*

<sup>4</sup> *DSc, Professor Titular, Instituto de Macromoléculas, IMA/UFRJ.*

<sup>5</sup> *DSc, Professor Titular, Lamav – CCT/UENF.*

<sup>6</sup> *DSc, Pesquisador, Lamav – CCT/UENF*

# 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento científico e tecnológico nestes últimos anos tem procurado conciliar o interesse por inovações que contribuam para o progresso de nossa sociedade com a necessidade de preservação ambiental. Na verdade, a aceleração nos processos de poluição e de aquecimento global<sup>(1)</sup> estão obrigando cada vez mais que sejam direcionados esforços de desenvolvimento da humanidade no sentido de reverter esses processos de comprometimento ambiental. Caso contrário, os riscos que se corre com a degradação do meio ambiente e com as mudanças climáticas acabarão sobrepondo-se às vantagens trazidas pelos novos avanços tecnológicos. Dentre as medidas que já estão sendo postas em prática para beneficiar o meio ambiente, destacam-se: a redução no consumo energético, a valorização de sistemas não poluentes, o controle da emissão de CO<sub>2</sub>, e a prioridade aos materiais naturais. Em particular, a substituição de materiais sintéticos por similares naturais contribui também para as outras medidas de proteção ambiental. Um exemplo relevante é a utilização de fibras naturais extraídas de vegetais ricos em celulose, tecnicamente denominadas fibras lignocelulósicas, em substituição à fibra de vidro como reforço de compósitos poliméricos.<sup>(2)</sup>

Há mais de uma década vem sendo expandido o uso de fibras lignocelulósicas em diversos setores industriais, especialmente o automobilístico,<sup>(3-5)</sup> em substituição às fibras sintéticas, sobretudo a fibra de vidro. Paralelamente, cresceram de forma marcante as pesquisas sobre as propriedades e características estruturais das fibras lignocelulósicas, bem como dos compósitos poliméricos por elas reforçados.<sup>(6-9)</sup> Embora a maioria destas pesquisas tenha se concentrado em fibras tradicionalmente cultivadas como a juta, sisal, algodão, coco, cânhamo e linho,<sup>(10)</sup> outras fibras menos conhecidas como a de curauá, bucha e piaçava vêm despertando recentemente bastante interesse.<sup>(11)</sup>

A fibra de piaçava, extraída da palmeira *Attalea funifera*, nativa e predominantemente encontrada no estado da Bahia, é uma das lignocelulósicas mais duras e rígidas que se conhece.<sup>(12)</sup> Esta fibra de piaçava baiana tem sido nesta última década objeto de diversas publicações sobre suas características e propriedades, tanto individualmente quanto como reforço de compósitos poliméricos.<sup>(12-24)</sup> Apesar de não ter grande resistência mecânica, a despeito das elevadas dureza e rigidez, já que sua máxima resistência à tração varia de 108 a 148 MPa, a fibra de piaçava efetivamente reforça em flexão compósitos de matriz poliéster com até 50% em volume.<sup>(11)</sup> Este reforço também ocorre em ensaios dinâmico-mecânicos dos mesmos compósitos em condições viscoelásticas.<sup>(24)</sup>

Além da resina poliéster, outro polímero termofixo de grande utilização prática em compósitos reforçados com fibra de vidro é a epóxi.<sup>(25)</sup> Em compósitos com matriz epoxídica, entretanto, a substituição do reforço por fibras de piaçava não é tão efetiva<sup>(26)</sup>. De fato, somente acima de 10% de fibra de piaçava o compósito apresenta valores de resistência mecânica um pouco superior aos da epóxi pura. Tendo em vista este fato, o objetivo deste trabalho foi investigar o comportamento dinâmico-mecânico através de ensaios de DMA (Dynamic Mechanical Analysis, Análise Dinâmico-Mecânica) de compósitos com matriz epoxídica incorporada com fibras contínuas e alinhadas de coco. O propósito desta investigação foi verificar se, com matriz epoxídica

ensaiada dinamicamente, haveria melhor condição de reforço com fibras de piaçava, comparativamente com ensaios quase-estáticos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As fibras de piaçava empregadas neste trabalho foram adquiridas como sobras de uma indústria de vassouras em Campos dos Goytacazes, estado do Rio de Janeiro. Embora possam ser consideradas como resíduos industriais, as fibras selecionadas para este trabalho não apresentavam danos que comprometessem sua incorporação em compósitos epoxídicos. A análise estatística dimensional do lote adquirido destas fibras que foi mostrada em outras publicações.<sup>(16,26)</sup> Esta análise revelou serem as fibras suficientemente compridas para uso como reforço contínuo de corpos de prova para ensaios de DMA. Isto é devido ao fato de que a distribuição estatística apresentou comprimentos para as fibras entre 250 mm e 900 mm com valor médio de 450 mm.<sup>(16,26)</sup>

As fibras selecionadas para este trabalho foram preliminarmente limpas com água e secas em estufa a 60°C. A escolha desta temperatura baseou-se no fato de uma análise termogravimétrica ter indicado que a umidade nas fibras de piaçava é liberada por volta de 50°C sem causar degradação térmica.<sup>(21)</sup> Corpos de prova retangulares com dimensões nominais de 50 x 13 x 5 mm foram utilizados nos ensaios dinâmico-mecânicos. A fabricação destes corpos de prova iniciou-se com a colocação separadamente de: 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30% em volume de fibras alinhadas de piaçava segundo o comprimento de um molde de silicone com as dimensões nominais acima mencionadas. Além de corpos de prova dos compósitos, fabricou-se também um corpo de prova da resina epoxídica pura. A Figura 1 ilustra o aspecto dos corpos de prova.



**Figura 1.** Corpos de prova de compósitos de fibra de piaçava com diferentes frações volumétricas, reforçando matriz epóxi, para ensaios de DMA.

Por sobre as fibras de piaçava alinhadas dentro do molde de silicone, verteu-se resina epóxi, ainda líquida, do tipo éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA) já misturada em proporção estequiométrica de 11,5% em peso com o endurecedor trietileno tetramina (TETA). Esta proporção corresponde à relação phr 13, ou seja, 13 partes de endurecedor por 100 partes de resina. Após colocação da resina no molde, os corpos de prova foram curados à temperatura ambiente, de aproximadamente 25°C, por 24 horas antes de serem retirados do respectivo molde.

Cada corpo de prova, inclusive o de resina epóxi pura, isto é, 0% de fibra, foi submetido a ensaio de DMA no modo de flexão de três pontos em equipamento da TA

Instrument, modelo Q800, operando sob fluxo de nitrogênio, com frequências de 1 Hz e taxa de aquecimento de 3°C por minutos. Curvas de variação com a temperatura dos módulos de armazenamento,  $E'$ , e perda,  $E''$ , bem como da tangente  $\delta$  foram simultaneamente registradas entre 25°C e 195°C. As temperaturas correspondentes aos picos nestas curvas bem como os níveis dos módulos também foram indicados.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Das diversas curvas de DMA obtidas para os corpos de prova ensaiados, somente as mais significativas serão aqui apresentadas em virtude de limitações de espaço para esta publicação. A Figura 2 mostra o conjunto de curvas dos parâmetros dinâmico-mecânicos obtidos em função da temperatura para a resina epóxi pura. Curvas semelhantes para o compósito epoxídico com o valor máximo incorporado de 30% em volume da fibra de piaçava estão apresentadas na Figura 3.

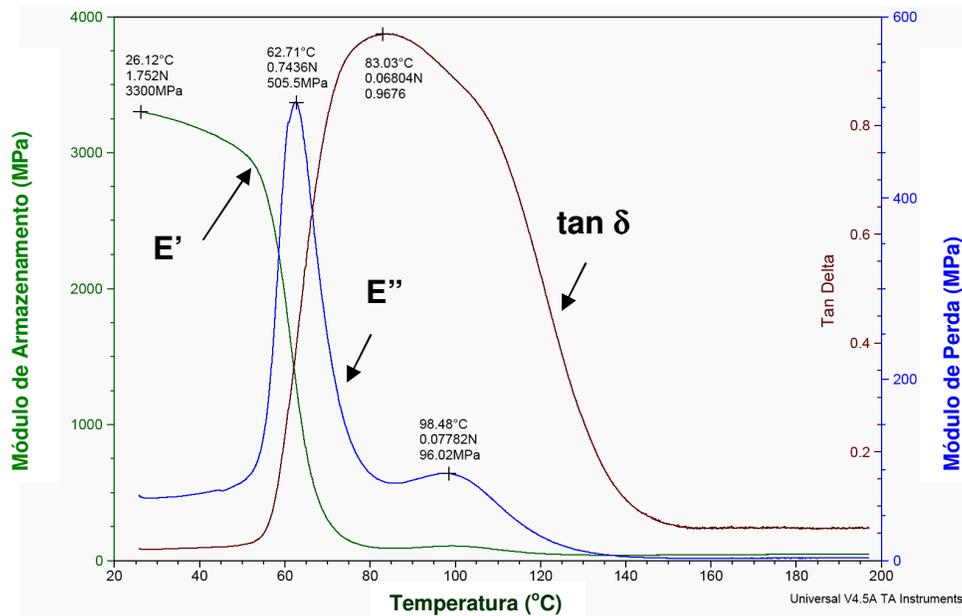
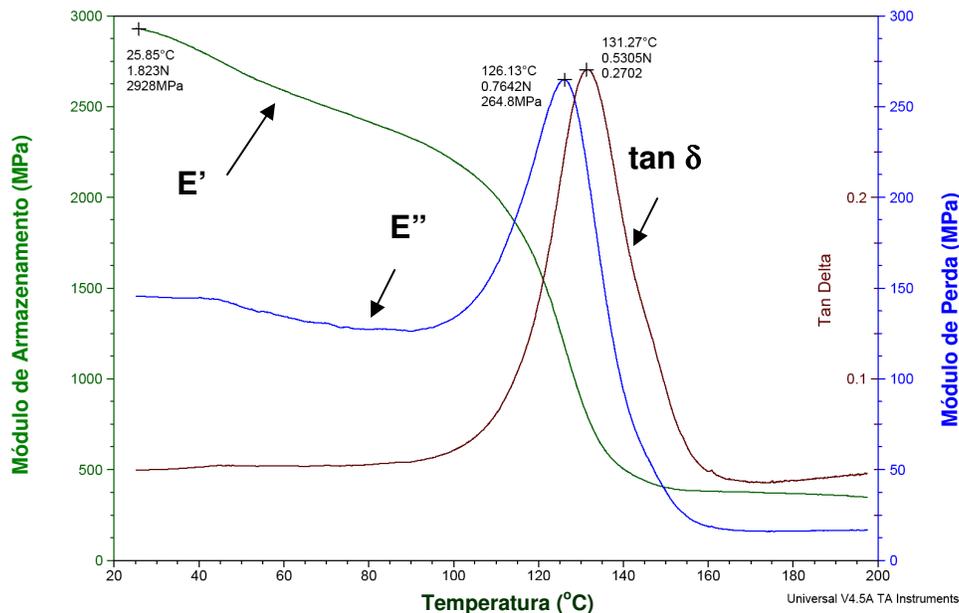


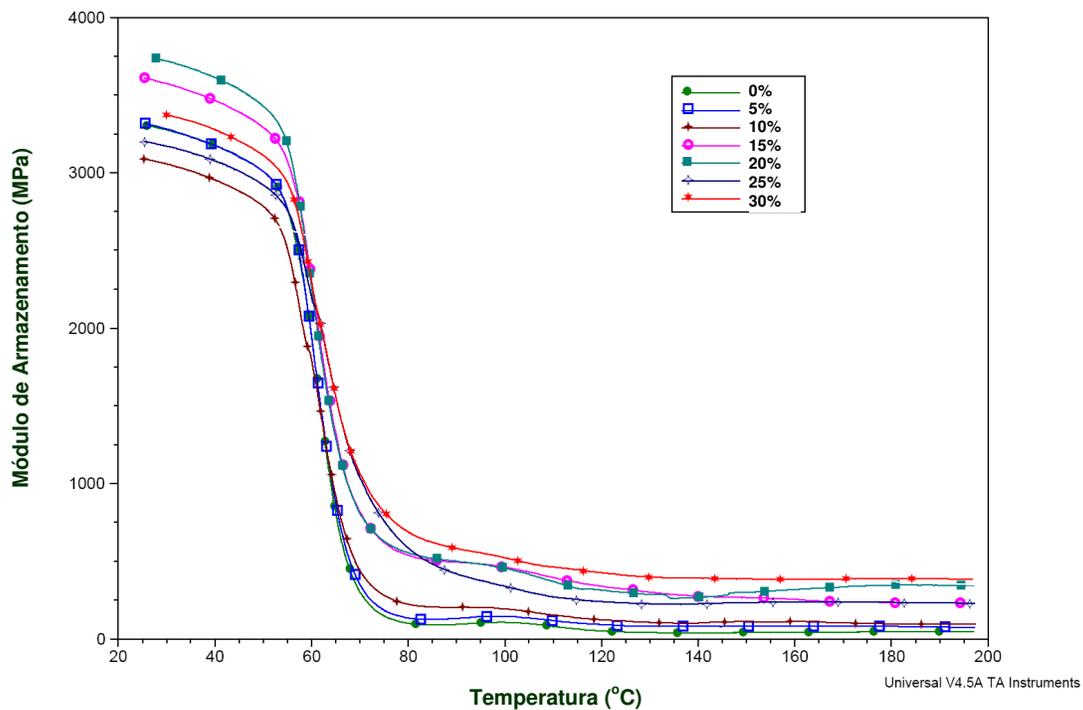
Figura 2. Variação com a temperatura dos parâmetros de DMA para a resina epóxi pura.



**Figura 3.** Variação com a temperatura dos parâmetros de DMA para o compósito epoxídico incorporado com 30% em volume de fibras de piaçava.

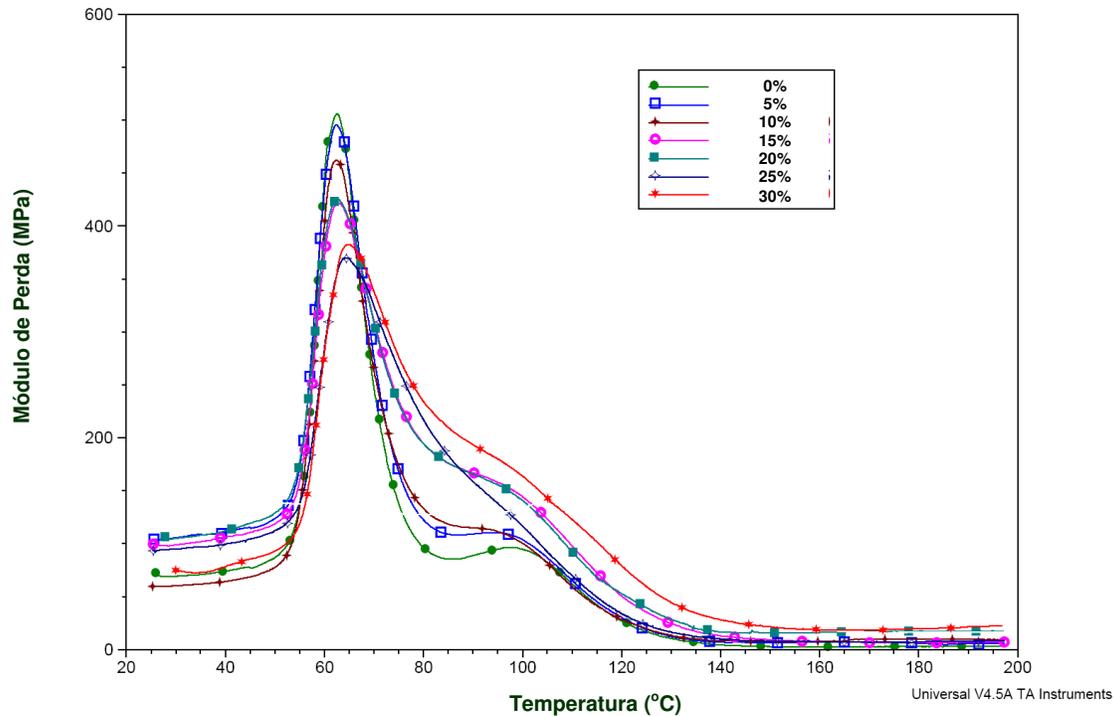
Nas curvas das Figuras 2 e 3, juntamente com curvas semelhantes obtidas para os outros corpos de prova com diferentes percentuais de fibras incorporadas com piaçava, foram identificados picos relacionados com a transição de estrutura cristalina para amorfa na matriz epoxídica dos compósitos. Na realidade, não existe uma única temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , mas sim um intervalo que se inicia com a queda pronunciada na rigidez viscoelástica, medida pelo módulo de armazenamento, e se estende até o máximo de amortecimento na estrutura indicada pelo pico na tangente  $\delta$ . Detalhes desses picos e de mudanças de comportamento com a temperatura serão apresentados a seguir.

A Figura 4 mostra a variação do módulo de armazenamento,  $E'$ , com a temperatura para todos os compósitos estudados, incluindo a resina epóxi pura. Vale aqui lembrar que  $E'$  está associado à rigidez viscoelástica do material, ou seja, sua capacidade de suportar cargas mecânicas com deformação elástica recuperável com o tempo. Em princípio, seu valor seria aproximado ao do módulo de elasticidade em flexão.<sup>(27)</sup> O detalhe a ser destacado na Figura 4 é o decréscimo marcante no valor de  $E'$  a partir de 50°C para todas as curvas. Este decréscimo estende-se até por volta de 80°C e caracteriza o amolecimento térmico do material. A partir desse ponto, o valor de  $E'$  segue em um patamar quase constante, onde se observa distintamente o efeito do reforço das fibras de piaçava, já que  $E'$  aumenta gradativamente de cerca de 100 MPa na epóxi pura até 400 MPa, no compósito com 30% de fibra de piaçava. Vale também mencionar que um dos valores inferiores da  $T_g$ , correspondente ao início da transição da fase vítrea para a amorfa, está relacionado com o decréscimo de  $E'$ , neste caso por volta de 50°C para os compósitos investigados.



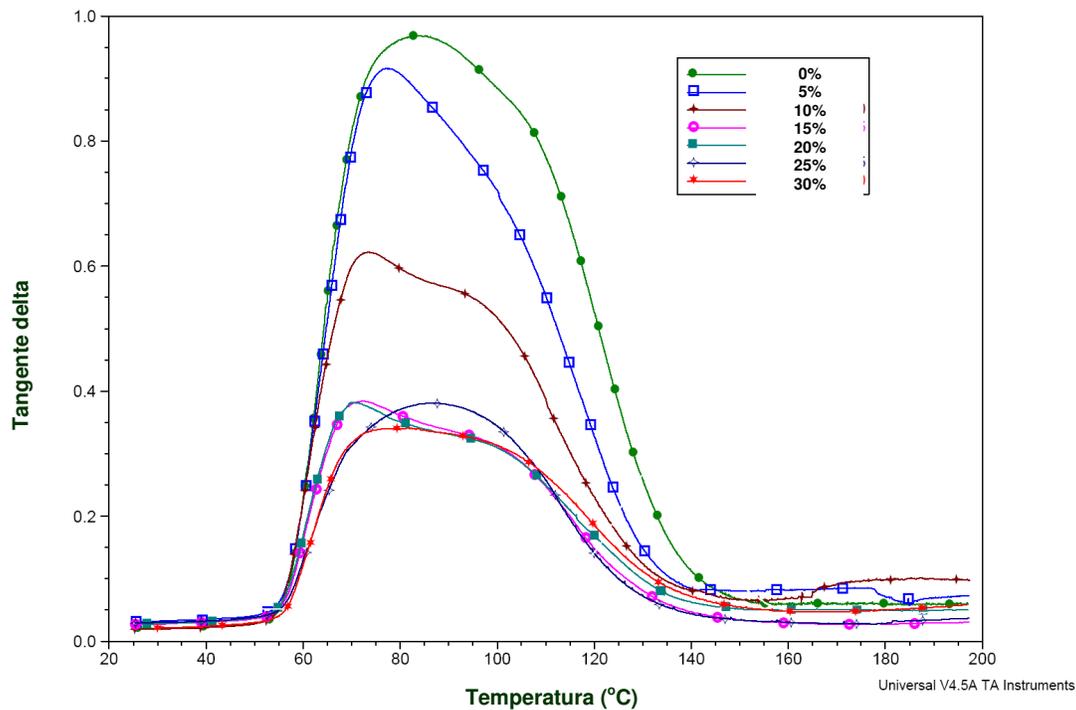
**Figura 4.** Variação do módulo de armazenamento,  $E'$ , com a temperatura para os compósitos epoxídicos incorporados com diferentes frações de fibras de piaçava.

A Figura 5 mostra a variação do módulo de perda,  $E''$ , com a temperatura para todos os compósitos investigados, incluindo a resina epóxi pura. O fato a ser destacado nesta figura refere-se aos picos bem delineados, todos situados entre 60°C e 65°C. Estes picos podem ser identificados como o reconhecido pico  $\alpha$  de relaxação do materiais, atribuído à mobilidade das cadeias na fase cristalina do polímero da matriz.<sup>(27)</sup> O mecanismo para esta relaxação estaria associado à reorientação das áreas de defeito na estrutura cristalina. Nota-se na Figura 5 uma tendência à diminuição da amplitude dos picos  $\alpha$  bem como o deslocamento de sua posição para temperaturas ligeiramente mais elevadas com a introdução das fibras de piaçava. Isto implica que o reforço ocasionado pelas fibras de piaçava altera a mobilidade das cadeias epoxídicas, possivelmente devido à interação fibra/cadeia.<sup>(28)</sup>



**Figura 5.** Variação do módulo de perda,  $E''$ , com a temperatura para os compósitos epoxídicos incorporados com diferentes frações de fibras de piaçava.

A Figura 6 mostra a variação da  $\tan \delta$  com a temperatura para todos os compósitos investigados, incluindo a resina epóxi pura. Vale aqui recordar que a  $\tan \delta$  está associada ao fator de alteração dinâmico-mecânica, relacionado à capacidade de amortecimento, da estrutura do material. No caso de um polímero, como a matriz epoxídica, este amortecimento decorre do equilíbrio entre as fases elástica e viscosa.<sup>(27)</sup> Observa-se na Figura 6 que o pico de  $\tan \delta$  para a epóxi pura tem amplitude maior que o dos compósitos e está ligeiramente deslocado para maiores temperaturas. Isto indica que a introdução das fibras de piaçava tende a diminuir a capacidade de amortecimento da matriz epoxídica. Uma vez mais, a causa seria a interação das fibras com as cadeias moleculares da epóxi. Considerando-se que o pico de  $\tan \delta$  corresponda ao limite superior da transição vítrea, as fibras de piaçava estariam então facilitando a perda de cristalinidade da matriz, permitindo que esta ocorresse a temperaturas um pouco mais baixas.



**Figura 6.** Variação da tangente  $\delta$  com a temperatura para os compósitos epoxídicos incorporados com diferentes frações de fibras de piaçava.

Como observações finais, é relevante comentar que a introdução de fibras de piaçava na matriz epoxídica acarreta um efetivo reforço dinâmico no compósito. Este reforço se traduz tanto no aumento significativo da rigidez viscoelástica na região de amolecimento térmico, acima de 80 °C, quanto na restrição à mobilidade das cadeias moleculares da resina epóxi a cerca de 60 °C. Além disto, as fibras de piaçava também dificultam, embora ligeiramente, a transição da estrutura vítrea para a amorfa da matriz epoxídica. A causa de todos estes efeitos dinâmico-mecânicos acarretados pelas fibras de piaçava aparentam estar relacionados à interação destas fibras com as cadeias moleculares da resina epóxi.<sup>(27)</sup>

#### 4 CONCLUSÕES

Ensaio de DMA em compósitos epoxídicos revelaram um efeito de reforço dinâmico associado a algumas alterações nos parâmetros da resina epóxi pura.

Após uma queda acentuada acima de 50 °C, o módulo de armazenamento,  $E'$ , se estabiliza em valores significativamente maiores para os compósitos com fibras de piaçava. Isto indica que as fibras dificultam o processo de amolecimento térmico da resina epóxi a partir de 80 °C.

Tanto a amplitude quanto a posição do pico  $\alpha$  associado ao máximo no módulo de perda,  $E''$ , são ligeiramente afetados pela introdução das fibras de piaçava. Este fato,

aparentemente, está ligado a restrições na mobilidade das cadeias moleculares da matriz epoxídica.

Os picos da  $\tan \delta$  também são sensivelmente afetados pelas fibras de piaçava nos compósitos. Em particular, o decréscimo no valor máximo da epóxi pura pode ser atribuído a alterações na transição vítrea devido a interação das fibras com as cadeias moleculares da matriz epoxídica.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, CNPq, CAPES e FENORTE/TECNORTE o suporte a esta investigação na forma de recursos à pesquisa e bolsas.

## REFERÊNCIAS

- 1 GORE, A. An Inconvenient Truth. The Planetary Emergency of Global Warming and What We Can Do About It. Emmaus, Pennsylvania, USA: Rodale Press, 2006.
- 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 HILL, S. Cars that grow on trees. New Scientists, v. 153(2067), p. 36-39, 1997.
- 4 MARSH, G. Next step for automotive materials. Mater. Today, v. 6(4), p.36-43, 2003.
- 5 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.
- 6 BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose-based fibres. Prog. Polym. Sci, v. 24, p. 221-274, 1999.
- 7 NABI SAHEB, D.; JOG, J.P. Natural fiber polymer composites: A review. Advances in Polymer Technology, v. 18, p. 351-363, 1999.
- 8 MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. Macromol. Mater. Eng. v. 267-277, p. 1-24, 2000.
- 9 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.
- 10 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.
- 11 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.
- 12 ELZUBAIR, A.; BONELLI, C.M.C.; SUAREZ, J.C.M.; MANO, E.B.. Morphological, structural, thermal and mechanical characterization of piassava fibers. Journal of Natural Fibers. V. 4(2), p. 13-31, 2007.
- 13 AQUINO, R.C.M.P.; D'ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N. Analysis and characterization of piassava fibers. Acta Microscopica, v. 9(A), p. 3-4, 2000.
- 14 AQUINO, R.C.M.P.; D'ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N. Flexural mechanical properties of piassava fibers (*Attalea funifera*) - resin matrix composites. J. Mater. Sci. Letters, v. 20, p. 1017-1019, 2001.
- 15 MONTEIRO, S.N.; AQUINO, R.C.M.P.; D'ALMEIDA, J.R.M. Propriedades de compósitos de piaçava com matriz polimérica. M & M - Metalurgia e Materiais, , v. 58(527), p. 97-101, 2002.
- 16 AQUINO, R.C.M.P.; MONTEIRO, S.N.; D'ALMEIDA, J.R.M. Evaluation of the critical fiber length of piassava (*Attalea funifera*) fibers using the pullout test. J. Mater. Sci. Letters, v. 22, n. 21, p. 1495-1497, 2003.

- 17 AQUINO, R.C.M.P.; D'ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N. Mechanical properties and microstructure of piassava fiber composites with polyester matrix. In: GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY - REWAS'2004. Madrid, Espanha. p. 125-131.
- 18 DEUS, J.F.; MONTEIRO, S.N.; D'ALMEIDA, J.R.M. Effect of drying, molding pressure, and strain rate on the flexural mechanical behavior of piassava (*Attalea funifera* Mart) fiber-polyester composites. *Polymer Testing*, v. 24, n. 6, p. 750-755, 2005.
- 19 BONELLI, C. M. C.; ELZUBAIR, A.; MIGUEZ SUAREZ, J. C.; MANO, E. B. . Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de piaçava. *Polímeros - Ciência e Tecnologia*, v. 15(4), p. 256-260, 2005.
- 20 ELZUBAIR, A.; BONELLI, C. M. C.; MIGUEZ SUAREZ, J. C.; MANO, E. B. SEM study of chemically treated piassava fibre surface. *Brazilian Journal of Morphological Sciences*, Supplement, p. 396-397, 2005.
- 21 D'ALMEIDA, J.R.M.; AQUINO, R.C.M.P.; MONTEIRO, S.N. Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea funifera*) fibers. Composites. Part A, *Applied Science and Manufacturing*, v. 37, n. 9, p.1473-1479, 2006.
- 22 MONTEIRO, S.N.; D'ALMEIDA, J.R.M. Ensaio de pullout em fibras lignocelulósicas - Uma metodologia de análise. *Rev. Mater.* v. 11, n.3, p. 189-196, 2006.
- 23 MONTEIRO, S.N.; AQUINO, R.C.M.P.; LOPES, F.P.D.; D'ALMEIDA, J.R.M. Tenacidade ao entalhe por impacto Charpy de compósitos de poliéster reforçados com fibras de piaçava. *Rev. Mater.* v. 11, n. 3, p. 204-210, 2006.
- 24 D'ALMEIDA, J.R.M.; AQUINO, R.C.M.P.; MONTEIRO, S.N. Dynamic mechanical behavior of piassava fibers (*Attalea funifera*) reinforced polyester composites. *Inter. J. Polym. Mater.* v. 56, p. 397-403, 2007.
- 25 CALLISTER Jr., W.D. *Materials Science and Engineering – An Introduction*, 5ª Edição, Nova York : John Wiley & Sons, 2000.
- 26 MOTTA, L.C.; OLIVEIRA, D.C.N.; MONTEIRO, S.N.; LOPES, F.P.D.; COSTA, L.L. Comportamento mecânico de compósitos com matriz epóxi reforçada com fibra de piaçava. In: 63º CONGRESSO ANUAL DO CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS – ABM, Jul. 2008, Santos, Brasil, p. 1-10.
- 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 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.