

# COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COMPÓSITO DE MATRIZ EPOXÍDICA REFORÇADA COM FIBRAS DE CURAUÁ FUNCIONALIZADAS COM ÓXIDO DE GRAFENO\*

Ulisses Oliveira Costa<sup>1</sup>  
Lucio Fabio Cassiano Nascimento<sup>2</sup>  
Julianna Magalhaes Garcia<sup>3</sup>  
Wagner Anacleto Pinheiro<sup>4</sup>  
Fernanda Santos da Luz<sup>5</sup>  
Fabio da Costa Garcia Filho<sup>6</sup>  
Sergio Neves Monteiro<sup>7</sup>  
Wendell Bruno Almeida Bezerra<sup>8</sup>

## Resumo

A fibra de curauá (*Ananas erectifolius*) é uma candidata promissora a substituir as fibras sintéticas como por exemplo as fibras de vidro e aramida. A adição de óxido de grafeno (GO) em sua superfícies mostrou-se ser uma excelente solução para otimizar propriedades por meio da melhor compatibilidade entre a fibra (hidrofílica) e a matriz polimérica (hidrofóbica). Devido à característica anfifílica do GO a funcionalização dessas fibras faz com que otimize as propriedades térmicas das mesmas, permitindo, portanto, que essas tenham cada vez mais possibilidades para às novas aplicações de engenharia.

**Palavras-chave:** Fibras de Curauá; Matriz Epóxi; Comportamento Térmico; Funcionalização; Óxido de Grafeno.

## THERMAL BEHAVIOR OF EPOXIDIC MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH GRAPHENE OXIDE FUNCTIONALIZED CURAUÁ FIBERS

### Abstract

Curauá fiber (*Ananas erectifolius*) is a promising candidate to replace synthetic fibers such as glass and aramid fibers. The addition of graphene oxide (GO) on its surfaces proved to be an excellent solution to optimize properties through better compatibility between the (hydrophilic) fiber and the polymeric (hydrophobic) matrix. Due to the amphiphilic characteristics of the GO, the functionalization of these fibers makes them optimize the thermal properties of the fibers, thus allowing them to have more possibilities for novel engineering applications.

**Keywords:** Curauá Fibers; Epoxy Matrix; Thermal Behavior; Functionalization; Graphene Oxide.

<sup>1</sup> Engenheiro de Materiais, Mestrando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista, D.C, Professor Titular, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheira Civil, Mestranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro de Materiais, D.C, Professor Titular, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheira de Materiais, Pós-doutoranda em ciências dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>6</sup> Engenheiro de Materiais, Doutorando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>7</sup> Engenheiro Metalurgista, Ph.D., Professor Titular, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>8</sup> Engenheiro de Materiais, Mestrando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil..

## 1 INTRODUÇÃO

As fibras naturais lignocelulósicas (FNLS) possuem grande vantagens em relação às fibras sintéticas, por serem atóxicas, biodegradáveis, baixo custo, baixa densidade, boas propriedades mecânicas e específicas, além de fácil fabricação. Por outro lado, possuem também desvantagens, como por exemplo heterogeneidade de propriedades e baixa resistência térmica. [1-3].

Contudo, diversos tratamentos podem ser realizados a fim de otimizar e uniformizar suas propriedades. Esses tratamentos podem ser físicos, químicos, mecânicos, biológicos etc. No entanto, a mudança causada por esses tratamentos nas propriedades das fibras muitas vezes não é significativa. Principalmente quando se fala de propriedades físicas, por exemplo, as FNLS não possuem boa resistência térmica, sendo um fator limitante para a utilização em diversas aplicações. [4,5]

Assim sendo, estudos recentes utilizando materiais a base de grafeno sugerem uma possível e emergente solução para tais desvantagens. O óxido de grafeno (GO), se destaca no âmbito de recobrimento de fibras para aplicação em compósitos poliméricos, devido aos grupos funcionais presentes em sua estrutura que influenciam a resistência da interface entre a matriz polimérica e as fibras, otimizando suas propriedades tanto mecânica quanto térmicas. [6-8]

Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais vem sendo alvo de estudos para aplicações de engenharia, devido as suas notáveis propriedades mecânicas, densidade, entre outras características atrativas para produtos estruturais ou de engenharia. [9,10] A fibra de curauá (FC) é uma das mais promissoras dentre as FNLS para substituir as fibras sintéticas, tendo em vista as suas propriedades mecânicas e físicas, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades de diferentes fibras [10]

Fibras	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma$ (MPa)	E (Gpa)	Máx. $\sigma/\rho$ (MPa.cm <sup>3</sup> /g)
Curaua	0,57-0,92	117-3000	27-80	2103
Juta	1,30-1,45	393-800	13-27	615
Sisal	1,26-1,50	287-913	9-28	725
Vidro E	2,5-2,58	2000-3450	70-73	1380
Vidro S	2,5	4570	86	1828
Aramida	1,44	3000-4100	63-131	2847

O presente trabalho tem por objetivo a avaliação da influência do recobrimento com óxido de grafeno nas propriedades térmicas de fibras naturais de curauá e em compósitos epoxídicos reforçados com estas fibras.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais utilizados

Foram utilizadas fibras de curauá fornecidas pela Universidade Federal do Pará (UFPA). A Figura 1 mostra as fibras de curauá como fornecidas.



**Figura 1.** Fibras de malva como fornecidas pela UFPA

## **2.2 Preparação das fibras de curauá para funcionalização com óxido de grafeno**

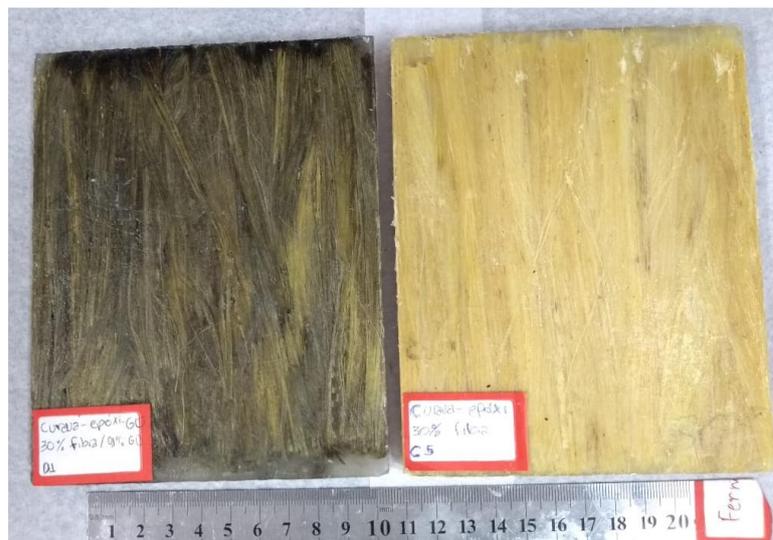
Primeiramente as fibras foram limpas, cortadas na dimensão de 150mm e secas em estufa à 80 °C por 24h. Obtendo assim as fibras de curauá sem tratamento (FC)

As fibras de curauá foram imersas em uma solução de GO na concentração de 0,56 mg/ml, permanecendo sob agitação por 1 hora em um sacudidor mecânico universal, afim de garantir e otimizar o contato do GO com a fibra, em seguida essas embebidas nessa solução foram colocadas em estufa a 80 °C por 24 horas, obtendo ao final as fibras de curauá tratadas com GO (FCGO).

## **2.3 Preparação dos compósitos epóxi-fibras de malva**

O polímero utilizado como o material da matriz da placa compósita foi a resina epóxi comercial do tipo éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA), endurecida com trietileno tetramina (TETA), utilizando-se a proporção estequiométrica de 13 partes de endurecedor para 100 partes de resina. A empresa fabricante da resina foi a Dow Chemical do Brasil e fornecida pela distribuidora RESINPOXY Ltda.

Para fabricar os compósitos foi utilizado um molde metálico com dimensões de 15 x 12 x 1,19 cm. As placas foram produzidas em uma prensa hidráulica de 30 toneladas. Utilizou-se uma carga de 5 toneladas durante 24 horas durante a cura do polímero. Para as fibras de curauá utilizou-se como referência inicial a densidade de 0,92 g/cm<sup>3</sup>, e para a resina epóxi (DGEBA-TETA) o valor de 1,11 g/cm<sup>3</sup>. O percentual de fibras utilizado no trabalho foi de 30% vol. Obtendo os compósitos com as fibras sem tratamento (30%CFC) e com as fibras funcionalizadas com GO (30%CF CGO).



**Figura 2.** Placas compostas prontas de ambas as condições; com fibras FCGO e FC respectivamente.

## 2.4 Análise Térmica das fibras FC, FCGO e seus respectivos compósitos

Para as análises por termogravimetria (TGA), as fibras de curauá nas condições FC, FCGO e seus compósitos, foram cominuídos e colocados em cadinho de alumínio do equipamento TA Instruments, modelo Q 500 analyzer, pertencentes ao Instituto de Macromoléculas (IMA), as amostras foram submetidas à uma taxa de aquecimento de 10°/min, partindo de 30 °C até atingir 700 °C.

Para a análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) as fibras de curauá e seus compósitos nas mesmas condições supracitadas foram cominuídos e colocados em cadinho de alumínio em um calorímetro da TA Instruments modelo Q1000, pertencente ao IMA, operando em atmosfera de nitrogênio com taxas de aquecimento de 10°C/min, em um intervalo de temperatura de 20 a 200°C.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O início da etapa de degradação foi observado em aproximadamente 64 °C a 150 °C em ambas FC e FCGO. Esse efeito pode indicar a evaporação da umidade absorvida pelas fibras. A principal etapa de degradação de massa foi indicada com início em 293 °C para as fibras FC e 300 °C para as fibras FCGO (Figura 3). Segundo alguns pesquisadores, o efeito indica as etapas de degradação da hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente [9,11,12]. O resíduo gerado pelas fibras FC foi de 15% e pelas fibras FCGO foi de 14%.

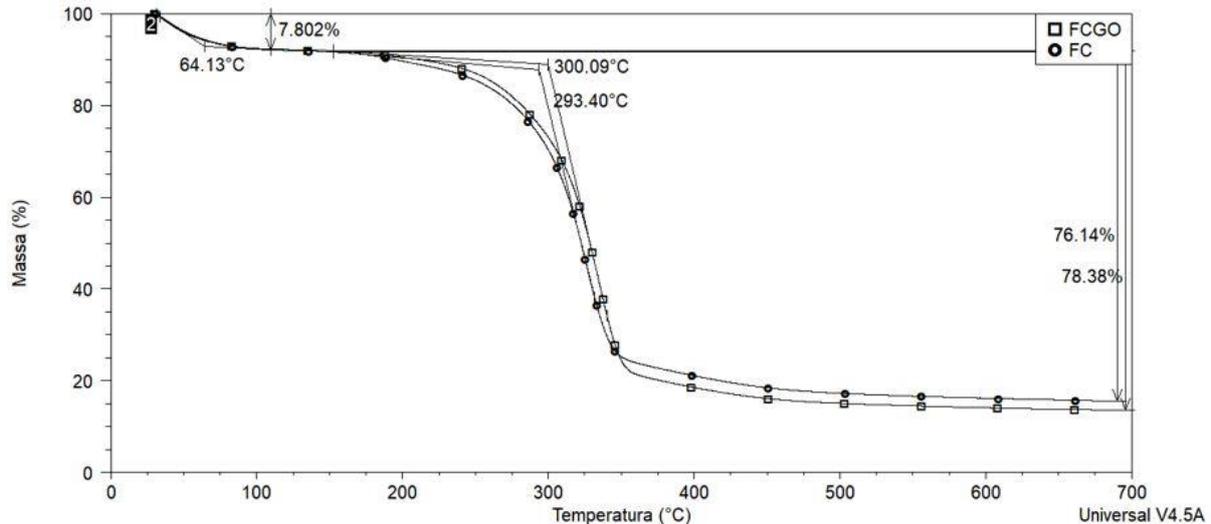


Figura 3. Curvas de TGA das fibras FC e FCGO

Na análise das curvas de DTG (Figura 4) das fibras FC foram observados três estágios: o primeiro apresentou-se entre 250 e 300 °C, referente a decomposição da hemicelulose, com taxa de degradação máxima em 272 °C, o segundo processo ocorreu entre 293 e 350 °C, com taxa máxima de degradação em torno de 327 °C, a qual pode ser referente a decomposição da celulose. A decomposição da lignina ocorreu no terceiro estágio, entre 400 e 450 °C, com taxa máxima de degradação por volta de 423 °C. Entretanto, um comportamento distinto foi apresentado pelas fibras FCGO, as quais a degradação foi deslocada para temperaturas maiores, esse efeito pode indicar o aumento da estabilidade térmica das fibras [9, 11, 12].

A relação de degradação das diferentes fibras, FC e FCGO, em temperaturas diferentes pode ser indicada pela presença do óxido de grafeno em FCGO, indicada pelo aumento da estabilidade térmica da temperatura em 7°C, com início em 300°C. O efeito pode ser devido à formação de um impedimento para propagação do calor através do grafeno na superfície da fibra como pode ser observado nas micrografias da Figura 5, o qual retardou a degradação, e melhorou sua estabilidade térmica [7].

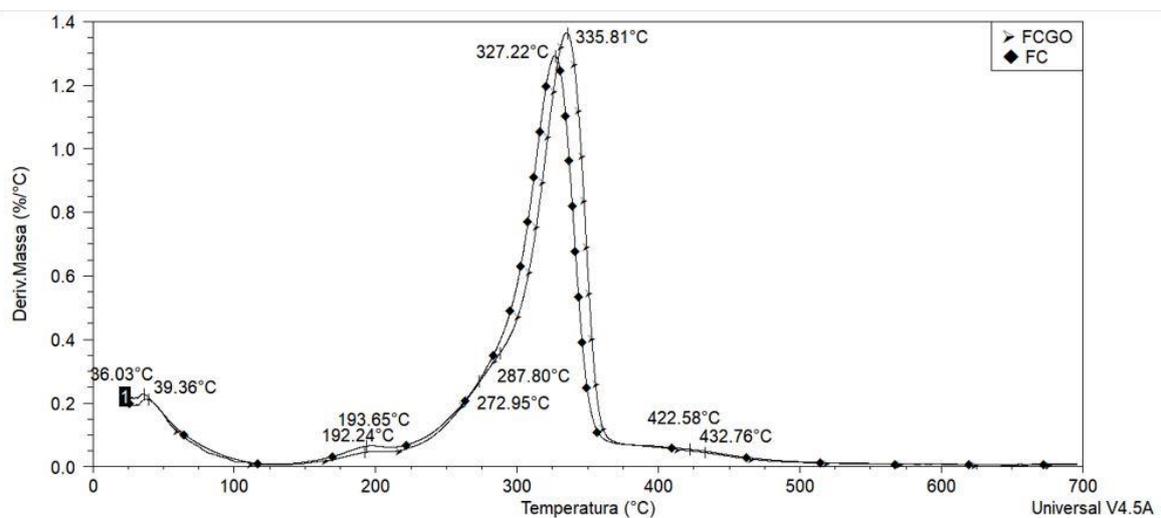
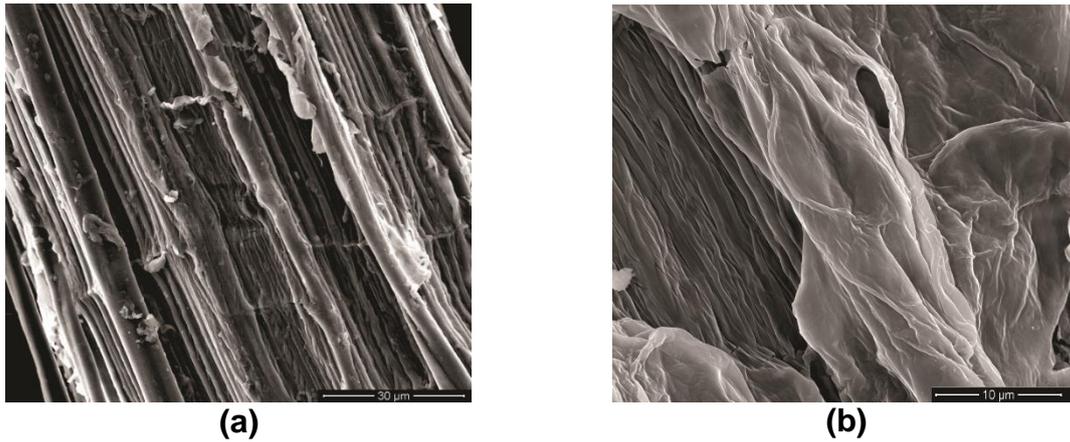
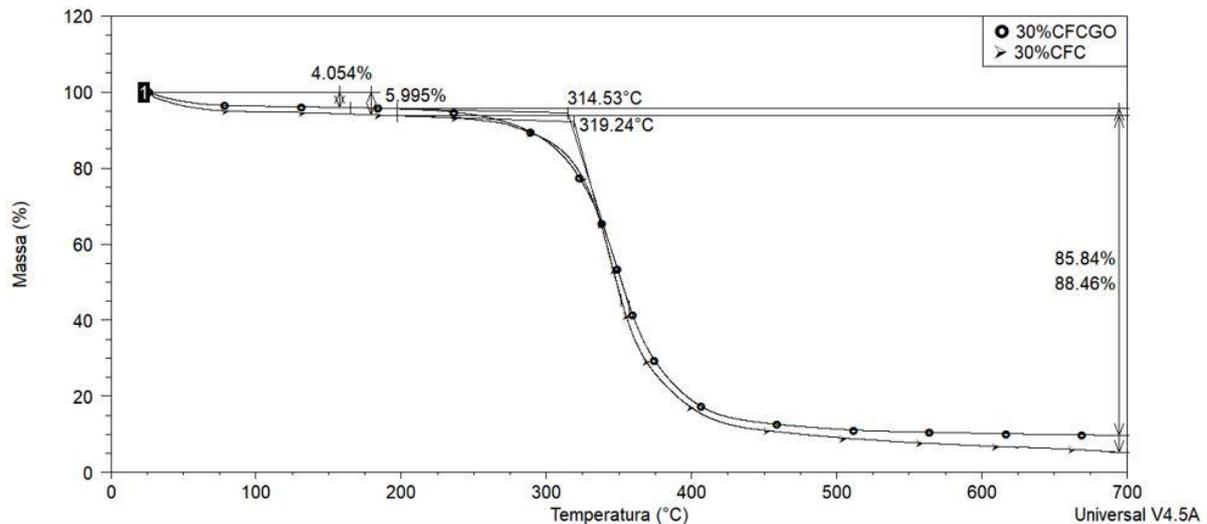


Figura 4. Curvas de DTG das fibras FC e FCGO



(a) (b)  
**Figura 5.** Superfície das fibras : (a) FC; (b) FCGO

De acordo com os resultados de TGA dos compósitos (Figura 6) foi observado que a velocidade de degradação em 250 a 400 °C diminuiu, sugerindo uma incorporação do GO nas fibras tratadas [6].



**Figura 6.** Curvas de TGA dos compósitos com fibras FC e FCGO

Através das curvas de DTG (Figura 7) é possível verificar que houve um deslocamento além de uma mudança no perfil da curva do compósito 30%CFC por volta de 276°C, que pode ser referente à decomposição da hemicelulose presente nas fibras. O mesmo evento não foi identificado no compósito 30%CFCGO, assim como a respectiva decomposição da lignina que ocorreu em temperaturas próximas a 400 °C [9, 11, 12], o qual pode ser observado nos compósitos 30%CFCGO. O resíduo gerado maior nos compósitos CFCGO pode ser um indicativo da ação do GO na proteção do compósito, outro efeito que pode ser explicado pela melhor adesão do reforço recoberto com GO na matriz epoxídica.

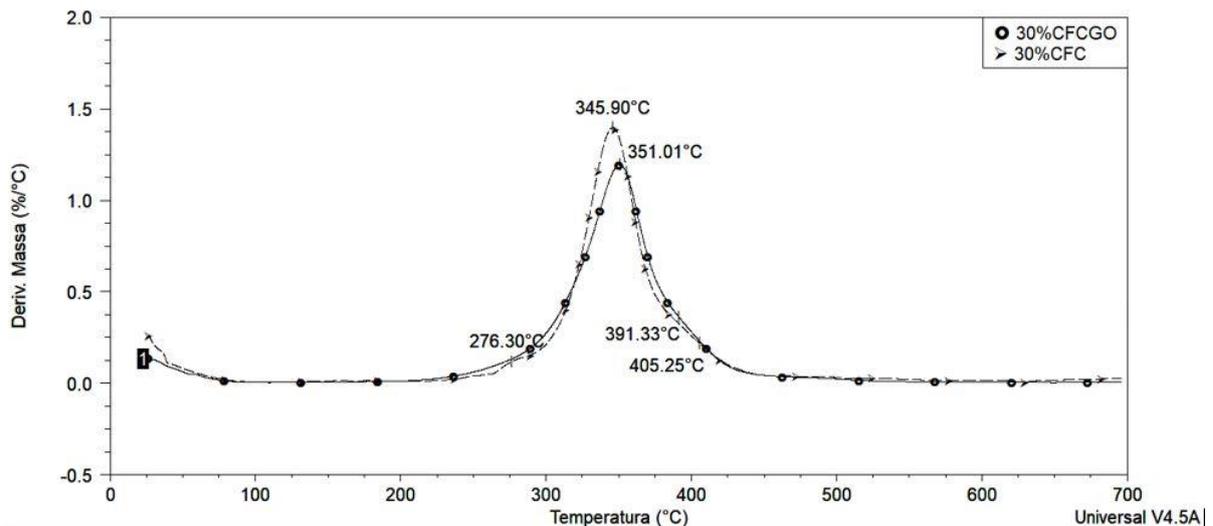


Figura 7. Curvas de DTG dos compósitos com fibras FC e FCGO

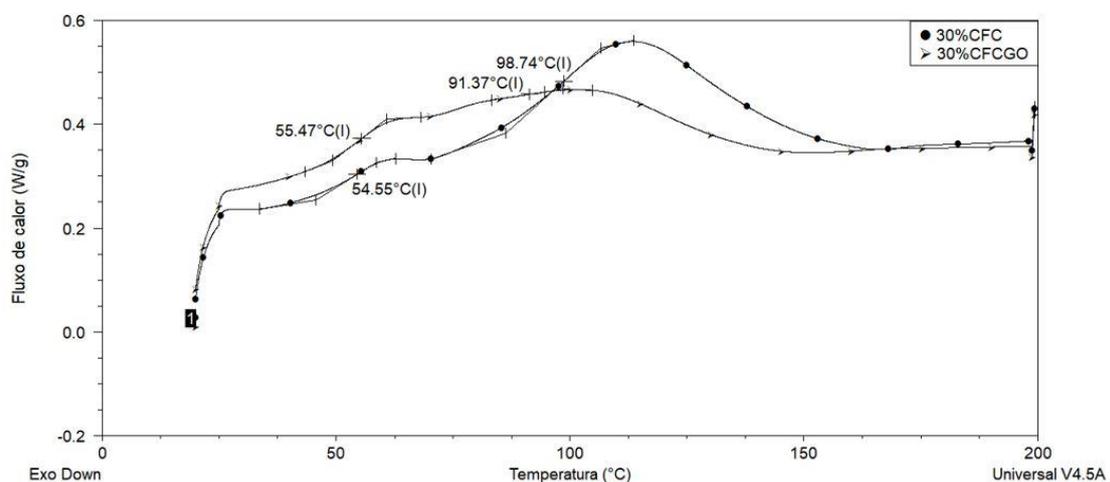


Figura 8. Curvas de DSC dos compósitos 30%CFC e 30%CFCGO

Ao contrário de VIGNOUD et al. [13], que reportaram 3 Tgs para o sistema DGEBA/TETA, nas curvas de aquecimento de DSC (Figura 8) para os compósitos estudados, somente foi possível identificar 2 Tgs, uma inicial em 54.55 °C para o compósito 30%CFC, e 55.47 °C para o 30%CFCGO. A segunda Tg foi observada em 98,7 °C e 91,37 °C respectivamente, o que sugere que a adição do GO nas fibras de curauá incorporadas na resina polimérica líquida contendo o catalisador, pode ter interagido com as cadeias poliméricas do termorrígido, enquanto o GO na superfície em contato com a matriz polimérica pode ter alterado a cinética de formação e reticulação das cadeias no processo de cura, o que modificou a temperatura de transição vítrea do polímero.

O aumento na Tg dos compósitos pode ser atribuído à restrição na mobilidade de cadeias devido ao efeito de confinamento do grafeno de camada 2D incorporado na matriz, e as fortes interações do GO inseridas na matriz polimérica. Entretanto, em concentrações muito baixas como a utilizada neste trabalho, não houve mudanças muito significativas nas Tgs encontradas assim como entre outros estudos anteriores [6].

### 3 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados mostrados, pode-se concluir que a degradação térmica das fibras FCGO foi retardada pela ação do GO na superfície das mesmas causando um impedimento para que iniciasse a degradação.

Quando em conjunto com uma matriz polimérica as fibras FCGO também causaram um impedimento para a degradação térmica sugerindo que o GO causou modificações na interface fibra matriz e possivelmente no processo de cura da resina epóxi de modo que as taxas de degradação ocorreram em temperaturas mais elevadas em relação ao compósito com fibras FC.

Portanto, os compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de curauá funcionalizadas com GO mostraram uma otimização de suas propriedades térmicas, permitindo que esses materiais possam ampliar seu campo de aplicações, em especial as que necessitem de boas propriedades térmicas.

### Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao CNPq, FAPERJ, CAPES e a UFPA pelo apoio e fornecimento das fibras de curauá.

### REFERÊNCIAS

- 1 SANJAY MR, MADHU P, JAWAID M, SENTHAMARAIKANNAN P, SENTHIL S, PRADEEP S. Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*. 2018; 172, 566-581, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.101>.
- 2 PICKERING KL, EFENDY MA, LE TM. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016; 83, 98-112, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038>.
- 3 THAKUR VK, THAKUR MK, GUPTA RK. raw natural fiber-based polymer composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2014; 19(3), 256-271, <https://doi.org/10.1080/1023666X.2014.880016>.
- 4 DITTENBER DB, GANGARAO HV. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2012; 43(8), 1419-1429, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.019>
- 5 BLEDZKI AK, GASSAN J. Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres. *Progress in Polymer Science*. 1999; Vol. 4, 221-274, [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00018-5)
- 6 TSAGKALIAS I, MANIOS T, ACHILIAS D. Effect of Graphene Oxide on the Reaction Kinetics of Methyl Methacrylate In Situ Radical Polymerization via the Bulk or Solution Technique. *Polymers*. 2017; v. 9, n. 9, p. 432. <https://doi.org/10.3390/polym9090432>
- 7 SARKER F, KARIM N, AFROJ S, KONCHERRY V, NOVOSELOV KS, POTLURI P. High-Performance Graphene-Based Natural Fiber Composites. *ACS applied materials & interfaces*. 2018; 10(40), 34502-34512, [10.1021/acsami.8b13018](https://doi.org/10.1021/acsami.8b13018).
- 8 CHEN J, HUANG Z, LV W, WANG C. Graphene oxide decorated sisal fiber/MAPP modified PP composites: Toward high-performance biocomposites. *Polymer Composites*. 2018; 39, E113-E121, <https://doi.org/10.1002/pc.24433>.

- 9 CARASCHI JC, LEÃO AL. Characterization of curaua fiber. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2000; 353(1), 149-152, <https://doi.org/10.1080/10587250008025655>.
- 10 MONTEIRO SN, LOPES FPD, BARBOSA AP, BEVITORI AB, DA SILVA ILA, DA COSTA LL. Natural lignocellulosic fibers as engineering materials—an overview. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011; 42(10), 2963, <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0789-6>.
- 11 SPINACE MA, LAMBERT CS, FERMOSELLI KK, DE PAOLI MA. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. *Carbohydrate Polymers*, 77(1), 47-53, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.12.005>.
- 12 CORRÊA AC, DE MORAIS TEIXEIRA E, PESSAN LA, MATTOSO LHC. Cellulose nanofibers from curaua fibers. *Cellulose*. 2009; 17(6), 1183-1192. 2010, <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9453-3>
- 13 VIGNOUD L, DAVID L, SIXOU B, VIGIER G. Influence of electron irradiation on the mobility and on the mechanical properties of DGEBA/TETA epoxy resins. *Polymer*. 2001; 42(10), 4657-4665, [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00791-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00791-6).