

EFEITO DO TRATAMENTO DAS FIBRAS DE CURAUÁ NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS COM MATRIZ EPOXÍDICA¹

Ailton da Silva Ferreira²
Sergio Neves Monteiro³
Felipe Perissé Duarte Lopes⁴

Resumo

A incompatibilidade das fibras lignocelulósicas hidrofílicas com a matriz polimérica hidrofóbica não garante a desejável resistência destes compósitos. O crescente interesse pelas resistentes fibras de curauá como reforço de compósitos motivou o objetivo deste trabalho em compósitos com matriz epoxídica reforçados com estas fibras tratadas por mercerização. O tratamento foi realizado através da alcalinização em soluções de NaOH por diferentes tempos. Compósitos foram produzidos com até 30% em volume das fibras tratadas e então incorporadas de maneira alinhada em matriz epoxídica. Corpos de prova dos compósitos foram ensaiados em flexão e as superfícies de fratura analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicam que o tratamento de alcalinização das fibras modifica as propriedades mecânicas dos compósitos. Se por um lado, melhora a adesão entre a fibra e a matriz, por outro degrada a superfície, predispondo a fibra à fratura.

Palavras-chave: Fibras de curauá; Compósitos epoxídico; Tratamento de mercerização; Propriedades mecânicas.

EFFECT OF CURAUA FIBER TREATMENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY MATRIX COMPOSITES

Abstract

The incompatibility of hydrophilic lignocellulosic fibers with the hydrophobic polymeric matrix does not guarantee the desirable composite strength. Since there is a growing interest in the strong curaua fiber as composite reinforcement, the objective of this work was to investigate the mechanical properties of epoxy composites reinforced with treated fibers in NaOH solutions for different times. Composites with up to 30% in volume of the treated fibers were then incorporated in a continuous and aligned way in epoxy matrix. Composite specimens were bend tested and their fracture surfaces were analyzed by scanning electron microscopy. The results indicate that the alkali fiber treatment modified the composite mechanical properties. By one side, the treatments improve the adhesion between the fiber and the matrix, however, they also deteriorate the surface and contributed to the fiber rupture.

Keywords: Curaua fibers; Epoxy composite; Mercerization treatment; Mechanical properties.

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

² 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. ailtonsilvaferreira@yahoo.com.br

³ PhD, Professor Titular, LAMAV – CCT/UENF.

⁴ Graduando, LAMAV – CCT/UENF.

1 INTRODUÇÃO

Compósitos reforçados com fibras sintéticas tem sido, nestas últimas décadas, os materiais predominantes em muitas aplicações envolvendo alta tecnologia tais como componentes para setores aeroespaciais e defesa.⁽¹⁾ Exemplos típicos são os compósitos avançados, cuja matriz gráfica é reforçada com fibra de carbono, para estruturas dos modernos aviões a jato, ou com matriz cerâmica reforçada por fibra de aramida para proteção de soldados. Outros setores menos sofisticados como os de construção civil, esporte, lazer e, sobretudo, o automobilístico também utilizam compósitos reforçados com fibras sintéticas. Nestes casos a preferência tem sido por fibras mais baratas como a de vidro. Nos últimos anos, entretanto, tem havido um grande esforço no sentido de substituir a fibra de vidro nos compósitos de matriz polimérica por fibras naturais, particularmente as lignocelulósicas extraídas de plantas cultivadas.⁽¹⁻³⁾ As razões para esta substituição combinam fatores econômicos, técnicos e ambientais que, de forma crescente, favorecem o emprego das fibras lignocelulósicas sobre as sintéticas.

A vantagem econômica das fibras lignocelulósicas relaciona-se com seus preços normalmente bem inferiores ao da fibra de vidro.⁽⁴⁾ Alguns aspectos técnicos também podem favorecer as fibras lignocelulósicas por serem elas mais macias e, conseqüentemente, menos abrasivas aos equipamentos que processam o material compósito. Dentre todas as vantagens comparativas das fibras lignocelulósicas, destaca-se a ambiental por suas características renováveis, recicláveis e biodegradáveis. Além disto, estas fibras associam menores gastos energéticos no processamento com sua neutralidade relativa a emissões de CO₂ em contraste com as fibras sintéticas.

Por outro lado, as fibras lignocelulósicas apresentam, como uma das suas desvantagens no reforço de compósitos, a incompatibilidade com matrizes poliméricas. De fato, a característica hidrofílica das fibras lignocelulósicas acarreta uma fraca interface com polímeros hidrofóbicos.⁽⁵⁾ Segundo Wambua, Ivens e Verpoest,⁽²⁾ o aspecto mais importante para a resistência mecânica do compósito é a boa adesão entre a fibra e a matriz. Uma vez que a matriz transfere uma carga externa aplicada para a fibra, atuando como reforço, é importante que exista uma eficiente ligação fibra/matriz. Tratamentos superficiais da fibra podem melhorar seu acoplamento com a matriz polimérica.^(6,7) Dentre os muitos tratamentos propostos, o de mercerização ou seja ataque alcalino com NaOH é o mais simples e também o mais barato.⁽⁸⁾

Em recente trabalho,⁽⁹⁾ constatou-se que fibras longas e alinhadas de curauá pouco reforço causavam a um compósito com matriz epoxídica. Tendo em vista que as fibras de curauá possuem resistência a tração relativamente elevada,^(3,10,11) seria de se esperar que um tratamento superficial pudesse melhorar o acoplamento com a matriz epoxídica. A possibilidade de se obter maior resistência mecânica em compósitos de matriz poliéster reforçada com fibras de curauá, através do tratamento das fibras, foi também objeto de outra investigação.⁽¹²⁾ Concluiu-se que a mercerização degrada a superfície da fibra o que se contrapõem as vantagens deste tratamento. Uma vez que a resina epóxi possui características diversas da resina poliéster, procurou-se agora modificar a matriz do compósito. Assim, o objetivo do presente trabalho foi investigar o efeito de diferentes tratamentos de mercerização nas propriedades mecânicas de compósitos epoxídicos reforçados com fibras longas e alinhadas de curauá devidamente tratadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As fibras de curauá foram adquiridas da empresa Amazon Paper na forma de um feixe de mechas. Uma análise estatística efetuada com 100 fibras individualmente retiradas de forma aleatória do feixe revelou uma distribuição de comprimentos e diâmetros apresentados na Figura 1. Estas distribuições correspondem a um comprimento médio de 846 mm e um diâmetro médio de 70 μm .

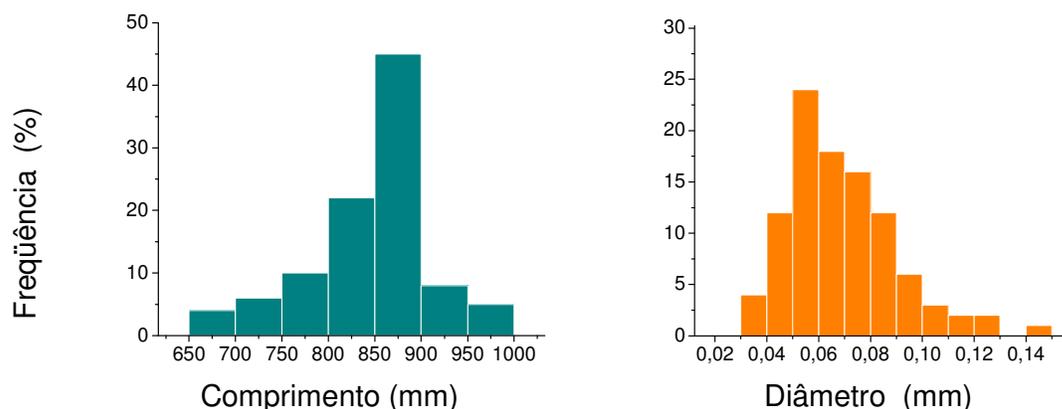


Figura 1. Distribuição estatística do comprimento (a) e do diâmetro (b) das fibras.

Após um processo de limpeza e secagem em estufa a 60°C, as mechas foram submetidas à mercerização em soluções aquosas de 0,1% e 10% de NaOH durante tempos respectivos de 1 minuto, 1 hora. Fibras também foram mantidas sem tratamento para fabricação de compósitos. A Figura 2 ilustra a aparência de mechas de curauá, uma sem tratamento e outra com tratamento em NaOH 10% por 1 hora.



Figura 2. Mechas de fibra de Curauá: (a) sem tratamento (b) com tratamento NaOH 10% por 1 hora.

Após esse processo de tratamento seguido por enxágüe e secagem, as fibras das mechas foram individualmente separadas e colocadas de forma contínua em toda a extensão de de um molde retangular de aço com dimensões de 152 x 122 mm. Resina epoxídica do tipo éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA), devidamente misturada ao endurecedor trietileno tetramina (TETA) na proporção estequiométrica correspondente ao $\text{phr} = 13$ (13 partes de endurecedor por 100

partes de resina), foi adicionada ainda fluida ao molde juntamente com diferentes frações em peso de fibras de curauá de 0%, 10%, 20% e 30%. Os compósitos fabricados foram deixados curar por 24 horas à temperatura ambiente de aproximadamente 25°C. Durante a cura aplicou-se pressão através de uma carga sobre a tampa do molde para facilitar a impregnação da resina por entre as fibras.

Individualmente, as placas correspondentes a cada fração de fibra de curauá foram então cortadas, segundo a direção de alinhamento das fibras, em seis corpos de prova retangulares com dimensões nominais de 122 x 25 x 10 mm. Antes dos ensaios, cada corpo de prova foi medido com paquímetro em dez posições tanto na largura quanto na espessura.

Os corpos de prova foram ensaiados em flexão de três pontos, atendendo a norma ASTM D 790-03, em máquina Instron modelo 5582 com capacidade de 100 kN a uma velocidade de $3,3 \times 10^{-5}$ m/s. Tendo em vista ser a distância entre os suportes constante e igual a 90 mm, correspondendo a uma relação de abertura para profundidade de aproximadamente 9, a tensão (MPa) foi obtida diretamente da carga Q (N) pela relação:

$$\sigma = \frac{135}{bd^2} \times Q \quad (1)$$

onde b é a largura e d a espessura do corpo de prova, ambas em milímetros.

Amostras da superfície fraturada dos corpos de prova foram metalizadas com ouro, para análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando imagens geradas por elétrons secundários a 20 kV em um microscópio Jeol, modelo JSM-460 LV do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM/COPPE/UFRJ.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 ilustra o aspecto típico das curvas de carga vs. deslocamento, obtidas nos ensaios de flexão de três pontos, para corpos de prova representativos das diferentes frações de fibras de curauá com tratamento de 0,1 % NaOH a 1 min. Nas figuras representativas de 0 %, 10 % e 20 % observa-se que a curva de flexão do compósito é linear, correspondendo ao regime elástico até a ruptura, o que caracteriza um comportamento frágil. Isto significa que, ao se atingir o ponto de máxima resistência, a ruptura é súbita com queda de praticamente toda a carga aplicada, esse comportamento é similar ao de compósitos de fibras de curauá reforçando matriz de epóxi sem tratamento.⁽⁹⁾

Nos compósitos com 30% de fibra (Figura 3), após um início linear, as curvas apresentam um trecho com comportamento não linear com suave inclinação característica de uma certa plasticidade. Além disto, ao se atingir o máximo não ocorre uma fratura súbita e a carga oscila no seu lento decréscimo. Isto se deve à efetiva resistência que o maior número de fibras oferece à propagação de trincas através da frágil matriz epoxídica. Ou seja, com 30% de fibra, não existirá mais um percurso fácil através das fibras que permita uma única trinca propagar-se imediatamente por toda a seção do corpo de prova para súbita ruptura, como acontece com os compósitos com 10% e 20% de fibra na Figura 3, em um comportamento similar ao de compósitos sem tratamento.

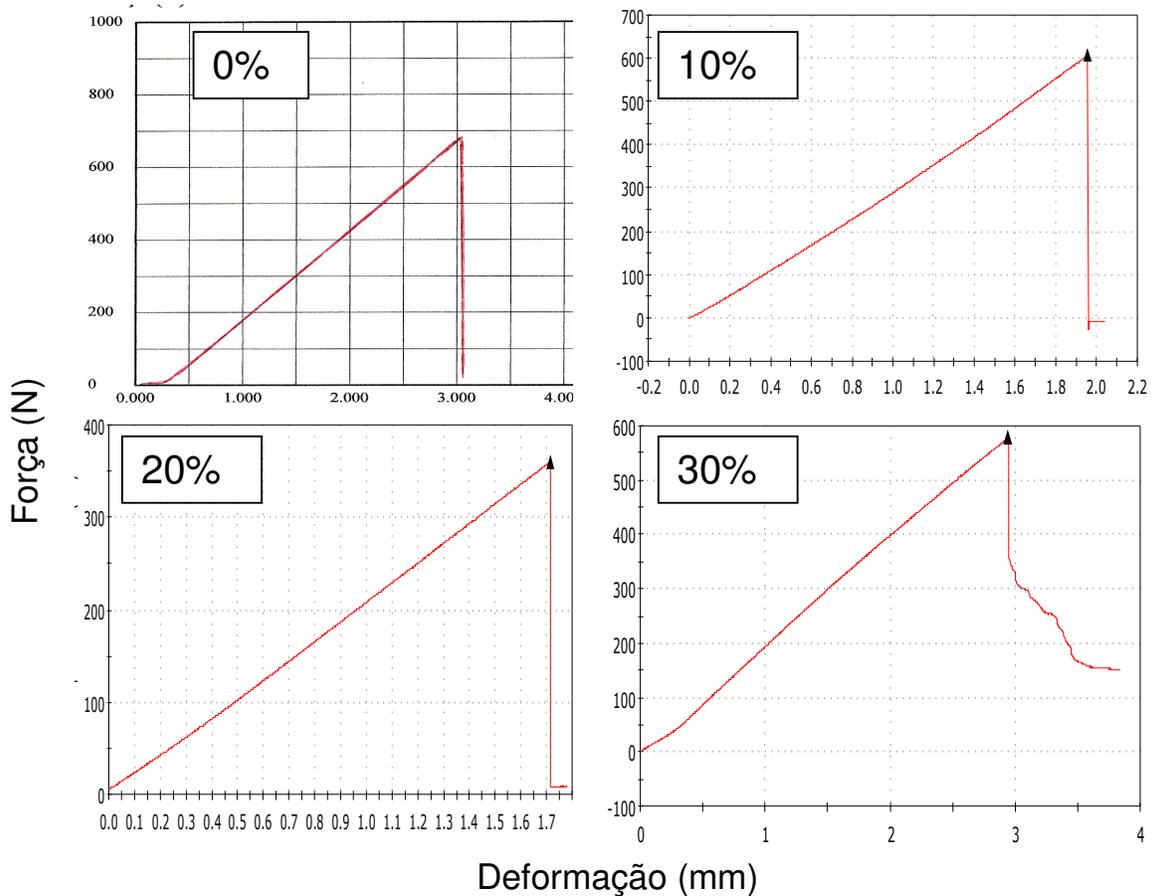


Figura 3. Curvas de carga vs. deslocamento dos ensaios de flexão de compósitos epoxídicos reforçados com diferentes frações de fibras de curauá.

A partir de curvas como as da Figura 3, obteve-se o valor das cargas máximas, Q_m , e calculou-se, pela Eq. (1), a tensão máxima, σ_m , também conhecida como módulo de ruptura em flexão. Com base nestes valores, construiu-se o gráfico de variação da resistência a flexão dos compósitos em função da fração em peso de fibras de curauá, incorporadas à matriz epoxídica para diferentes condições de tratamento, como mostrado na Figura 4. Verifica-se nesta figura que, para todos os pontos dos gráficos correspondentes aos distintos tratamentos, têm-se grandes dispersões nos desvios padrão associados às barras de erro. No caso dos compósitos, estas dispersões são decorrentes da natural heterogeneidade das fibras lignocelulósicas.⁽¹³⁻¹⁵⁾ A dispersão nos valores de resistência também pode ser atribuída ao processamento manual dos corpos de prova o que introduz bolhas de ar e falhas no material. Aparentemente esta seria a causa da extensa barra de erro da epóxi pura na Figura 4.

Considerando-se somente os valores médios na Figura 4, existe uma tendência da resistência dos compósitos sem tratamento permanecer constante com o aumento da fração de fibra de curauá. Resultado semelhante foi obtido, dentro dos intervalos de erro, em recente publicação relacionada com a resistência à flexão de compósitos com matriz epoxídica reforçada com fibras de curauá.⁽⁹⁾ No que diz respeito aos compósitos com fibras tratadas, os valores médios da resistência tendem a diminuir com a fração de fibra de curauá até 20%. Somente para o

tratamento mais forte, 10% NaOH por 1 hora, a média na resistência do compósito com 30% de fibra foi superior à da resina epóxi pura. Estes resultados também se assemelham aos apresentados em outra publicação com idênticas fibras tratadas em matriz de poliéster.⁽¹²⁾

De um modo geral, os resultados da Figura 4 indicam que, dentro do erro estatístico, tratamentos de mercerização, tanto fracos quanto fortes, pouco influem na resistência mecânica a flexão de compósitos epoxídicos reforçados com fibras tratadas de curauá. Na realidade estes resultados juntamente com os de outros trabalhos^(9,12) questionam a eficácia do reforço proporcionado pela fibras de curauá, mercerizadas ou não, em matriz epoxídica. Em termos práticos, a ausência do tratamento de mercerização das fibras de curauá é economicamente mais vantajosa para os compósitos epoxídicos, ainda que possa haver algum pequeno reforço como no caso de 30% de fibras fortemente tratadas (Figura 4).

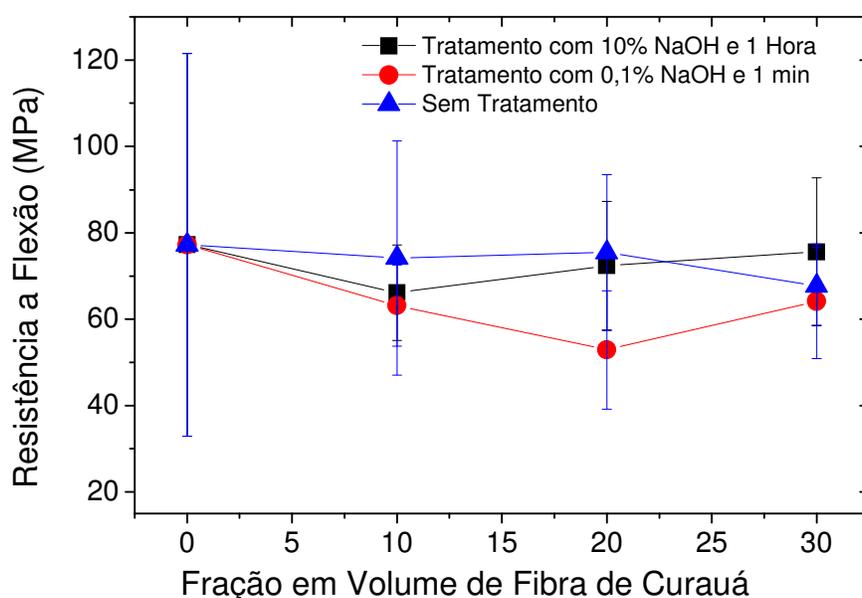


Figura 4. Variação da resistência à flexão dos compósitos epoxídicos com quantidade incorporada de fibras de curauá, com e sem tratamento.

Uma análise da fratura dos corpos de prova rompidos em tração permite entender com maiores detalhes as causas da pouca efetividade do tratamento de mercerização nas fibras de curauá. Assim a fractografia por MEV do corpo de prova de pura resina epóxi, ou seja, 0% de fibra, mostrada na Figura 5, revela uma ruptura frágil possivelmente causada pela propagação de uma só trinca. Vale aqui comentar que a tensão de ruptura obtida por flexão, da ordem de 77 Mpa (Figura 4), caracteriza uma epóxi com relativamente boa resistência.⁽¹⁾ Isto significa que a própria matriz dos compósitos já oferece um nível elevado de resistência ao compósito.

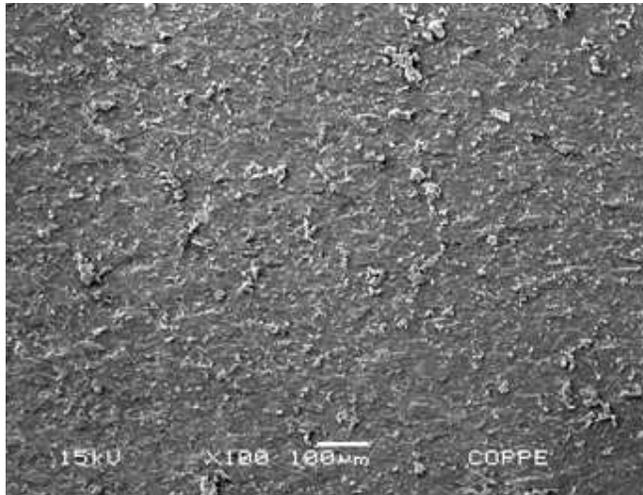


Figura 5. Fractografia por MEV da resina epóxi pura.

A introdução de fibras de curauá tratadas na matriz epoxídica pouco contribui para reforçar o compósito. A Figura 6 mostra a superfície de fratura do compósito reforçado com 20% de fibras de curauá com a fraca mercerização de 0,1% de NaOH por 1 minuto, que resultou na menor resistência (Figura 4), entre os compósitos investigados. Apesar de fraco, este tratamento aparentemente já foi suficiente para degradar parcialmente as fibras de curauá, separando-as em filamentos. Isto pode ser verificado na Fig.6 em associação com a grande quantidade de filamentos dispersos observados juntamente com fibras inteiras embutidas na matriz epoxídica. Provavelmente, o ataque com NaOH, ainda que fraco, rompe a ligação entre os filamentos em muitas fibras diminuindo a eficiência do reforço. Por ser uma fraca alcalinização, não ocorre melhoria na adesão da fibra o que resulta em baixa resistência do compósito, como pode ser visto na Figura 4.

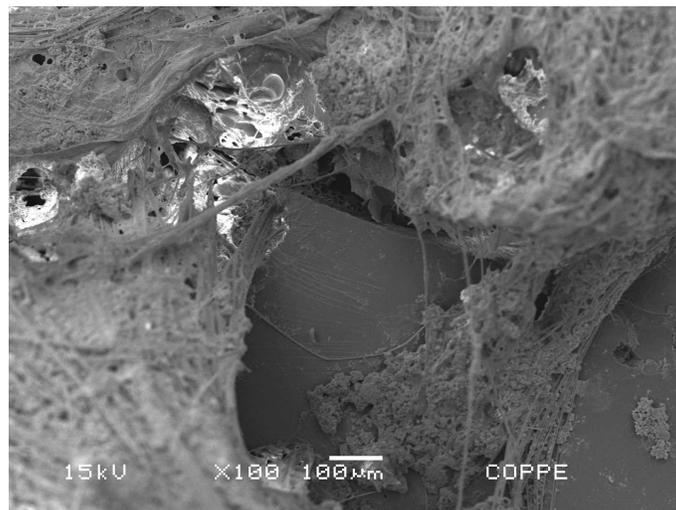


Figura 6. Fractografia por MEV do compósito com 20% de fibras de curauá tratadas com fraca mercerização de 0,1% de NaOH por 1 minuto.

Para o caso da maior resistência obtida entre os compósitos epoxídicos, isto é, 30% de fibras tratadas com forte mercerização de 10% de NaOH por 1 hora, a Fig.7 também mostra filamentos soltos das fibras que dificultam o reforço a matriz

epoxídica. Mesmo assim, a quantidade relativamente grande de fibras tratadas de curauá com elevada resistência mecânica,^(3,4) ainda garante um pequeno reforço a matriz epoxídica. Resultados similares foram obtidos para idênticas fibras de curauá incorporadas em compósitos de matriz poliéster.⁽¹²⁾ O presente trabalho corrobora, assim, os resultados anteriores,⁽¹²⁾ indicando que qualquer nível de mercerização degrada as fibras macias e longas de curauá, induzindo mecanismos de ruptura associados a separação em filamentos. Estes mecanismos de degradação sobrepujam a vantagem de melhor aderência promovida pelo tratamento. Entretanto, a elevada resistência das fibras de curauá, quando incorporadas em quantidades maiores que 20% e fortemente alcalinizadas por mercerização, ainda garante um certo reforço ao compósito.

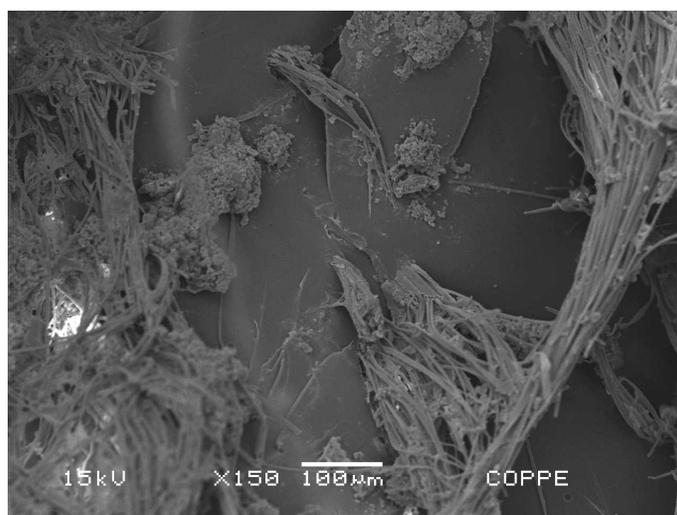


Figura 7. Fractografia por MEV do compósito com 30% de fibras de curauá tratadas com forte mercerização de 10% de NaOH por 1 hora.

4 CONCLUSÕES

Compósitos com matriz epoxídica incorporada com fibras longas de curauá, previamente tratadas em distintos níveis de mercerização, um forte correspondente a 10% de NaOH por 1 hora e outro fraco em 0,1% de NaOH por 1 minuto, não apresentaram aumento comparativo na resistência a flexão em relação a compósitos com fibras sem tratamento.

A mercerização, em qualquer nível, tende a degradar as fibras separando-as em filamentos que induzem trincas na interface com a matriz epoxídica, comprometendo o mecanismo de reforço até 20% de fibras incorporadas.

A elevada resistência da fibra de curauá compensa a degradação causada pela mercerização para os compósitos com frações de fibras incorporadas superiores a 20%, garantindo então alguma condição de reforço.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, CNPq, Capes e FENORTE/TECNORTE. É também motivo de agradecimento a permissão para uso do MEV pelo Prof. Luiz Henrique de Almeida do PEMM/COPPE/UFRJ.

REFERÊNCIAS

- 1 CALLISTER Jr., W.D. *Materials Science and Engineering – An Introduction*, 5ª Edição, Nova York : John Wiley & Sons, 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 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.
- 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 VASQUEZ, A.; RICCIERI J.; CARVALHO, L. Interfacial properties and initial step of water sorption in unidirectional unsaturated polyester/vegetable fibre composites. *Polymer Composites*, v. 20, p. 27-29, 1999.
- 6 J. GASSAN, A.K. BLEDZKI, "Effect of cyclic moisture absorption/desorption on the mechanical properties of silanized jute-epoxy composites. *Polymer Composites*, v. 20, n. 4, p. 604-611, 1999.
- 7 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.
- 8 KUMAR, A.P.; SINGH, R.P.; SARWADE, B.D. Degradability of Composites, Prepared from Ethylene-Propylene Copolymer and Jute Fiber under Accelerated Aging and Biotic Environments". *Mat. Chemistry and Physics*, v. 92 p. 458-469, 2005.
- 9 FERREIRA, A.S.; MONTEIRO, S.N.; LOPES, F.P.D.; AQUINO, R.C.M.P. Características estruturais e comportamento mecânico de compósitos epoxídicos reforçados com fibras de curauá. In: 63º CONGRESSO ANUAL DO CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS – ABM, Jul. 2008, Santos, Brasil, p. 1-10.
- 10 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.
- 11 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.
- 12 LOPES, F.P.D.; SANTOS, L.F.L.; MONTEIRO, S.N. Efeito do tratamento de fibras de curauá nas propriedades mecânicas de compósitos com matriz poliéster. In: 62º CONGRESSO ANUAL DO CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS – ABM, Jul. 2007, Vitória, ES, Brasil, p. 1-11.
- 13 BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose-based fibres. *Prog. Polym. Sci*, v. 24, p. 221-274, 1999.
- 14 NABI SAHEB, D.; JOG, J.P. Natural fiber polymer composites: A review. *Advances in Polymer Technology*, v. 18, p. 351-363, 1999.
- 15 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.