

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

ESTUDO TÉRMICO E MECÂNICO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI E REFORÇO DE FIBRAS DE SISAL CONTÍNUA MODIFICADAS

Caio H. Pinheiro.^{1*}, Daniele Rubiu¹ e Maria L. C. P. Da Silva¹

*1 - Departamento de Engenharia de Química, Universidade de São Paulo (USP), Escola de Engenharia de Lorena, Lorena- SP
caio.hp1@usp.br*

Resumo: Com o crescimento da demanda por compósitos reforçados com fibras naturais (CRFNs), as fibras lignocelulósicas são soluções sustentáveis para substituir as fibras sintéticas com o mínimo de eficiência. Devido a fragilidade dos biocompósitos frente aos compósitos convencionais, é relevante melhorar seu desempenho térmico e mecânico. Esse trabalho apresenta um novo tratamento de superfície com a incorporação de óxido de alumínio hidratado $Al_2O_3.nH_2O$ por meio do método de precipitação convencional. Para o sucesso deste tratamento, foi necessário um tratamento prévio de acetilação nas fibras. Após os tratamentos químicos de superfície os resultados de resistência a tração não indicaram prejuízo no desempenho mecânico e as análises termogravimétricas (TG/DTG) indicaram uma estabilização no primeiro evento e uma diminuição das fibras de 13% na taxa de decomposição máxima do principal evento de degradação compósito epóxi/sisal

Palavras-chave: epóxi, sisal, TG, biocompósitos.

Thermal And Mechanical Study In Epoxy Matrix Compositions And Reinforcement Of Modified Continuous Sisal Fibers

Abstract: With the growing demand for natural fiber reinforced composites (NFRCs), lignocellulosic fibers are sustainable solutions to replace synthetic fibers with minimal efficiency. Due to the fragility of the biocomposites to the conventional composites, it is relevant to improve both thermal and mechanical performance. This work presents a new surface treatment with the incorporation of hydrated aluminum oxide $Al_2O_3.nH_2O$ by the conventional precipitation method. For the success of this treatment, a previous treatment of acetylation in the fibers was necessary. After the surface chemical treatments, the results of tensile strength showed no impairment in the mechanical performance and the thermogravimetric analyzes (TG / DTG) indicated a stabilization in the first event and a decrease of 13% fibers in the maximum decomposition rate of the main degradation event composite epoxy / sisal

Keywords: epoxy, sisal, TG, biocomposites

Introdução

As fibras naturais (FN) vêm se destacando em novas aplicações na engenharia e manufatura. Como principais substituintes das fibras sintéticas (FS), as FN tem sido intensamente pesquisadas como reforço em materiais compósitos por combinarem simplicidade na produção, baixo custo, alta rigidez, baixa densidade e biodegradabilidade. Para competir com sucesso com o alto padrão de qualidade e rigidez das FS, as FN precisam passar por tratamentos de superfície que otimizem suas características mecânica e térmica. Além do convencional tratamento alcalino, outros tratamentos de superfície são estudados a algum tempo, como: silanização, acetilação, benzoilação, reação com acrilato e a reação com agentes de acoplamento. Dentre tantos tratamentos químicos a acetilação pode também ser usada pois favorece a diminuição da tendência hidrofílica das fibras naturais, substituindo parcialmente os grupos hidroxila presentes na hemicelulose e na lignina pelo grupo funcional acetila presente no ácido acético, gerando assim um éster. Estudos com anidrido acético e propiônico na ausência de catalisador, apresentaram resultados em que a esterificação diminuiu a

hidrofilicidade dos materiais comprovado pela redução da adsorção de umidade, enquanto a cristalinidade da fibra foi levemente diminuída, como resultado do aumento da porção amorfa devido à reação de esterificação. Portanto esse tipo de modificação expõe ainda mais as fibrilas devido a remoção de compostos cerosos proporcionando assim uma melhora significativa nas ligações interfaciais [1–3]. As *FN* para serem comparadas as *FS*, ainda devem sofrer tratamentos químicos que as compatibilizem com a matriz polimérica, proporcionando uma maior interação fibra/matriz levando a melhores comportamentos térmico e mecânico dos compósitos gerados[4–6]. O Brasil como maior produtor de sisal (*FN rígida*) do mundo tem sua produção quase que exclusivamente destinada a fabricação de cordas, têxteis, tapetes e sacos. Dessa forma, alternativas com novo viés tecnológico para as *FN*, proporcionará melhores condições do homem no campo agregando maior valor econômico na cadeia produtiva. [7].

Os *CRFN* por serem inflamáveis, necessitam de uma série de estudos antes de serem usados em setores da indústria altamente normatizadas, como o aeroespacial e automobilístico. Retardantes de chama (*RF*) a base de halogênio foram ostensivamente utilizados em compósitos porém, seu uso foi proibido devido à sua alta toxicidade e à natureza corrosiva dos gases liberados em caso de incêndio. O óxido de alumínio hidratado ($Al_2O_3.nH_2O$), é o componente inorgânico mais utilizado como retardante de chamas quando aplicado a polímeros. Além do $Al_2O_3.nH_2O$, o fósforo vermelho, o borato de zinco e o grafite expansível podem também reduzir efetivamente os riscos de incêndio. Estudos dessa natureza vem sendo feitos com o objetivo de verificar quanto a presença do inorgânico na *FN* interfere no resultado de estabilidade térmica.[8,9].

O presente trabalho tem como objetivo propor um tratamento de para fibras de sisal continua incorporando $Al_2O_3.nH_2O$, por meio de um método de precipitação convencional (MPC). Trabalhos anteriores confirmam o aumento da estabilidade térmica de fibras por meio da incorporação de óxidos metálicos hidratados [10–12]. Com o intuito de viabilizar sítios susceptíveis as ligações, a acetilação com ácido acético na ausência de catalisador mostrou-se eficiente como tratamento prévio a incorporação do $Al_2O_3.nH_2O$. Após os tratamentos químicos, a fibra longa e contínua foi incorporada a matriz de epóxi (*E*) por meio da técnica de laminação manual com compressão e em seguida avaliou-se suas propriedades mecânicas e morfológicas por meio de ensaios de tração e MEV.

Experimental

A acetilação parcial consiste em atacar as fibras contínuas em solução de ácido acético 80% (v/v) por 20 min a 120°C sob agitação. Em um segundo estágio as fibras acetiladas foram colocadas em um reator onde alumínio metálico foi solubilizado numa solução de KOH (0,2 mol L⁻¹). Em seguida, solução de H₂SO₄ (1 mol L⁻¹) foi adicionada até pH~9 para a precipitação do óxido de alumínio hidratado. A fibra modificada com óxido de alumínio hidratado foi designada como híbrido.

Após a preparação do reforço, adicionou-se sobre as fibras uma mistura de resina epóxi (*E*) Araldite LY 1564 com endurecedor Aradur 2963 a uma proporção 5,8g de mistura: 1g de fibra, usando a técnica de laminação manual. Os compósitos obtidos são denominados como: compósito de fibra natural contínua (*CFNC*), compósito de fibra acetilada contínua (*CFAC*) e compósito de híbrido contínuo (*CHC*). Após 24h os compósitos foram submetidos ao ensaio de tração (ASTM D3039), MEV e TG/DTG a uma taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹ em atmosfera de N₂ e em cadinho de platina.

Resultados e Discussão

Os diagramas de tensão-deformação para *CFNC*, *CFAC* e *CHC* são apresentados na Fig. 1. Para os três diagramas observa-se uma alta oscilação nos limites de resistência e nas tensões de ruptura, que podem ser decorrentes da variação na espessura ou fraturas internas do corpo de prova. Quanto ao regime transiente, ou região elástica, os três diagramas apresentam um comportamento linear característico. A Tabela 1 e a Fig. 2 apresentam os módulos de elasticidade obtidos após o ajuste linear. O coeficiente de variação (CV) mostra que houve uma maior variabilidade do comportamento elástico entre os corpos de prova *CFNC*. Esse resultado indica que os tratamentos de superfície com a eliminação parcial da lignina e hemicelulose, devem estar aumentando a interação fibra matriz pela regularização das ligações interfaciais.

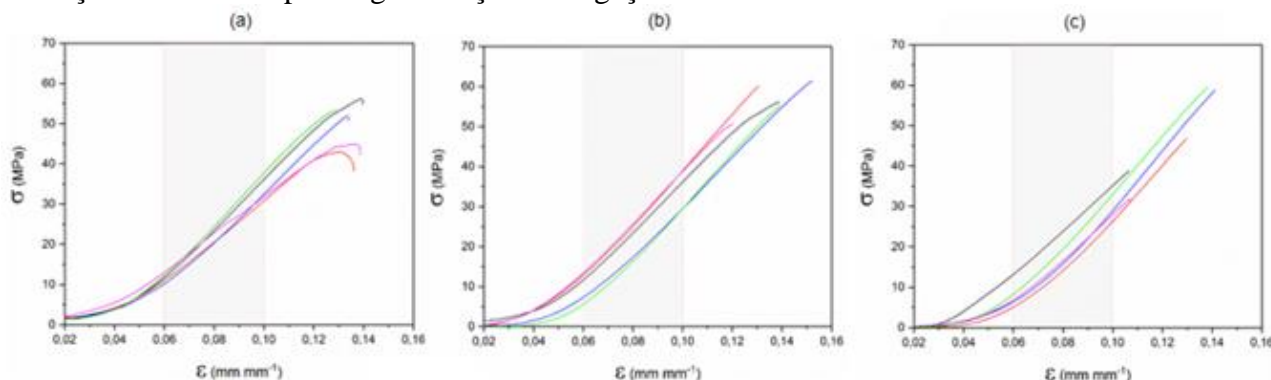


Fig. 1 - diagramas tensão-deformação (a) *CFNC*, (b) *CFAC*, (c) *CHC*

A Fig. 3 apresenta fotomicrografias após o ensaio mecânico. Nas Fig. 3 (a-b) observa-se grandes regiões com fibras descoladas em meio a resina epóxi. Para a Fig. 3 (c) pode-se observar uma fibra quebrada e não arrancada, diferentemente do observado nas regiões (a) e (b).

Tabela 1 – módulo de young

<i>n</i>	<i>E_y</i> (MPa)			
	<i>E</i>	<i>CFNC</i>	<i>CFAC</i>	<i>CHC</i>
1	475,12	614,29	613,15	551,92
2	481,99	494,93	646,55	522,58
3	458,84	555,49	546,44	558,20
4	502,61	638,38	589,59	614,68
5	455,48	473,69	636,64	529,31
\bar{E}_y	474,81	555,36	606,47	555,34
<i>S_{n-1}</i>	17,05	64,32	35,92	32,53
<i>CV_n</i> (%)	3,59	11,58	5,92	5,86

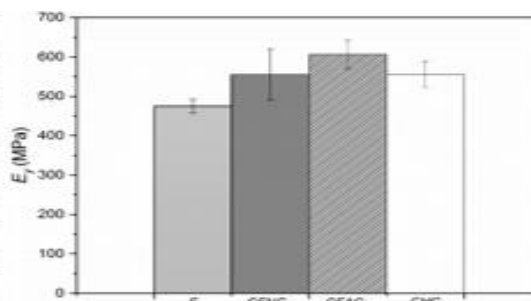


Fig. 2 – Comparação dos módulos de young

Tabela 2 – Tração máxima

<i>n</i>	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)			
	<i>E</i>	<i>CFNC</i>	<i>CFAC</i>	<i>CHC</i>
1	45,39	56,17	55,87	38,86
2	43,06	42,98	60,09	46,27
3	45,28	51,99	61,10	58,41
4	38,60	53,26	55,20	58,90
5	42,46	45,06	50,33	31,79
$\sigma_{m\acute{a}x}$	42,96	49,89	56,52	46,85
<i>S_{n-1}</i>	2,47	5,03	3,85	10,68
<i>CV_n</i> (%)	5,75	10,07	6,82	22,79

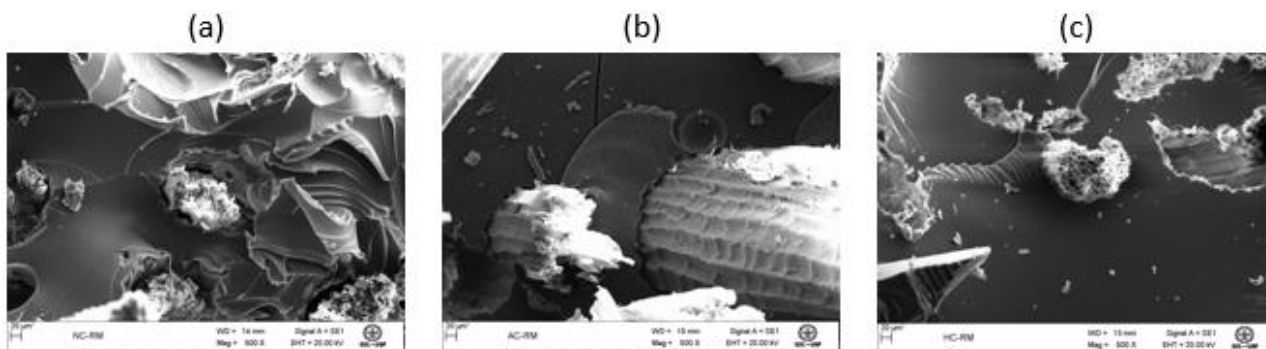


Fig. 3 - Fotomicrografias dos cp^{Tra} após o ensaio. (a) CFNC, (b) CFAC, (c) CHC

A Fig. 4 apresenta a TG/DTG de *E*, *CFNC*, *CFAC* e *CHC*, onde a ampliação (Fig. 4 a) refere-se a desidratação das fibras + evaporação da umidade da superfície e desidratação de gases do agente de cura da matriz [13,14]. Para o primeiro evento, a TG indica uma maior decomposição frente ao aquecimento para *E*, seguido de *CHC*, indicando maior estabilidade neste evento para o compósito reforçado com a fibra após os tratamentos.

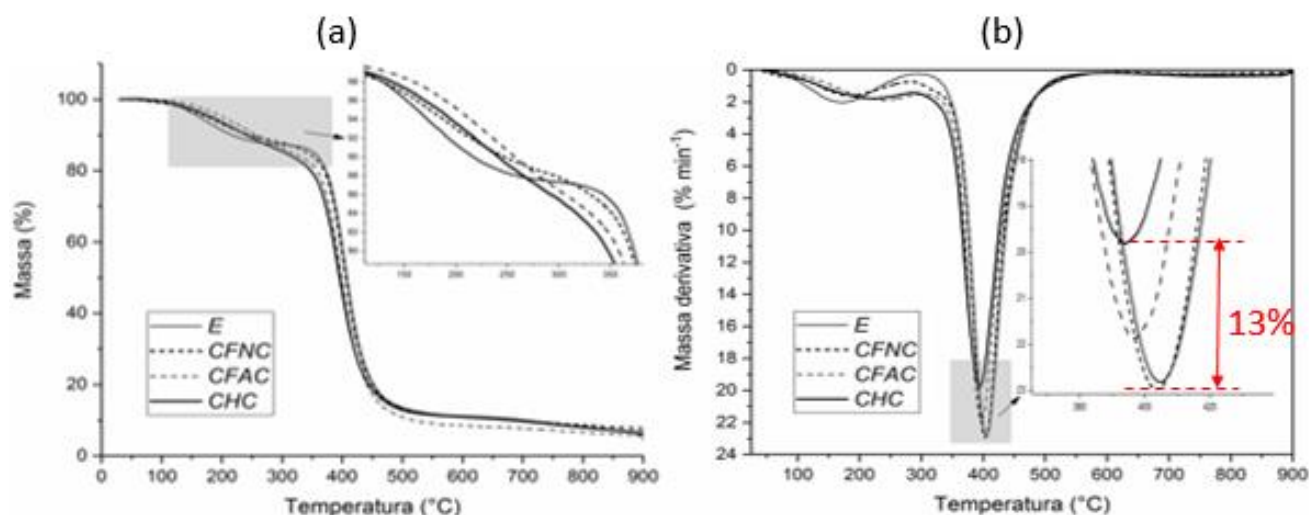


Fig. 4 - TG/DTG de *E*, *CFNC*, *CFAC* e *CHC*

A segunda etapa refere-se a despolimerização e pirólise da hemicelulose e celulose das fibras + quebra das cadeias de epoxi da matriz [14,15]. Observando a Fig. 4 (b), nota-se que apesar de ocorre a uma temperatura ligeiramente inferior (394 °C *CHC* e 404 °C *CFNC*), ocorre a uma taxa máxima de decomposição 13% menor para o *CHC* (veja ampliação).

Conclusões

A proposta de um novo tratamento de superfície aliado a otimização da estabilidade térmica dos compósitos, sem alterar significativamente o comportamento mecânico, pode ser considerada uma das contribuições relevantes deste estudo. A preparação de um híbrido orgânico-inorgânico e as mudanças observadas no perfil térmico de decomposição dos compósitos de matriz epóxi, mostram que o tratamento é promissor, merecendo a atenção de pesquisas futuras em novos materiais sustentáveis e de alto valor agregado.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Referências

- [1] Li X, Tabil AELG, Panigrahi AES. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites : A Review 2007;25–33. doi:10.1007/s10924-006-0042-3.
- [2] Sahu P, Gupta MK. Sisal (Agave sisalana) fibre and its polymer-based composites : A review on current developments 2017. doi:10.1177/0731684417725584.
- [3] Tserki V, Zafeiropoulos NE, Simon F, Panayiotou C. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres 2005;36:1110–8. doi:10.1016/j.compositesa.2005.01.004.
- [4] Pickering KL, Efendy MGA, 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. doi:10.1016/j.compositesa.2015.08.038.
- [5] Le M, Sedan D, Peyratout C, Pierre J. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres 2008;39:514–22. doi:10.1016/j.compositesa.2007.12.001.
- [6] Kabir MM, Wang H, Lau KT, Cardona F. Composites : Part B Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites : An overview. Composites Part B 2012;43:2883–92. doi:10.1016/j.compositesb.2012.04.053.
- [7] Oksman K, Wallström L, Berglund LA, Toledo Filho RD. Morphology and mechanical properties of unidirectional sisal-epoxy composites. Journal of Applied Polymer Science 2002;84:2358–65. doi:10.1002/app.10475.
- [8] Khalili P, Liu X, Yeow K, Rudd C, Yi X, Kong I. Development of fire retardancy of natural fibre composite encouraged by a synergy between zinc borate and ammonium polyphosphate. Composites Part B 2019;159:165–72. doi:10.1016/j.compositesb.2018.09.036.
- [9] Xu Z, Yan L, Chen L. Synergistic Flame Retardant Effects between Aluminum Hydroxide and Halogen-Free Flame Retardants in High Density Polyethylene Composites. Procedia Engineering 2016;135:631–6. doi:10.1016/j.proeng.2016.01.130.
- [10] Tagliaferro GV, Da Silva MLCP, Da Silva GLJP. Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. Quimica Nova 2005;28:250–4. doi:10.1590/S0100-40422005000200016.
- [11] Pereira PHF, Voorwald HCJ, Cioffi MOH, Silva MLCP da. Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos 2012;22:88–95.
- [12] Mulinari DR, Silva GLJP da, Rodrigues LA, Silva MLCP da. Adsorção de íons fosfato nos compósitos celulose/ZrO₂ .nH₂O preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. Cerâmica 2007;53:345–53. doi:10.1590/S0100-40422006000300017.
- [13] Martin AR, Alice M, Odilon RRF, Mattoso LHC. Thermochemical Acta Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. Thermochemical Acta 2010;506:14–9. doi:10.1016/j.tca.2010.04.008.
- [14] Budd R, Cree D. Effect of fire retardants on mechanical properties of a green bio-epoxy composite. Journal of Applied Polymer Science 2019;136:1–10. doi:10.1002/app.47398.
- [15] Sheshama M, Khatri H, Suthar M, Basak S, Ali W. Bulk vs . Nano ZnO : Influence of fire retardant behavior on sisal fibre yarn 2017;175:257–64.