

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia

de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

**Comportamento térmico de fibras vegetais e propriedades
dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos com fibra de sisal**

Heitor Luiz Ornaghi Junior

Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**Comportamento térmico de fibras vegetais e propriedades
dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos com fibra de sisal**

Heitor Luiz Ornaghi Junior

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM em colaboração com o Laboratório de Materiais Poliméricos da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2014

Esta qualificação foi julgada adequada visando o Título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelos Orientadores e pela Banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (PPGEM/UFRGS)

Co-orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera (PGPROTEC/UCS)

Banca Examinadora:

Prof. Dra. – Maria Odila Hilário Cioffi (UNESP)

Prof. Dra. – Liane Lucy de Lucca Freitas (IQ/UFRGS)

Prof. Dr. – Cesar Liberato Petzhold (IQ/UFRGS)

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Ao orientador e co-orientador Sandro Campos Amico e Ademir José Zattera, pela orientação e disponibilização no uso dos equipamentos.

Aos professores do PPGEM-UFRGS, PPGIMAT-UFRGS, NTPOL-UCS e LMCer-UCS por compartilharem seu conhecimento, auxiliando na minha qualificação profissional.

Aos amigos Otávio Bianchi e Rudinei Fiorio pela ajuda na programação das equações e troca de idéias.

Aos colegas, técnicos e professores do NTPOL-UCS, em especial Matheus Poletto, Diego Piazza, Tomas Polidoro, Daiane Romanzini, Cleide Borsoi, Lilian Rossa Beltrami, Aline Gehlen, Jorge Ferreira Gomes, Rosmary Brandalise e Gláucio Carvalho pelos momentos de descontração e amizade.

À São Carlos Technology pelo fornecimento das mantas de fibra natural.

À Elekeiroz, em especial ao Sr. Ademir Liba pelo fornecimento da resina e pela prestação nos momentos solicitados.

Ao meu pai, irmãos e amigos, pelo apoio e incentivo recebido.

A CAPES pelo financiamento desta pesquisa.

A todos que, de alguma forma, auxiliaram na elaboração deste trabalho.

“Nenhum vitorioso acredita no acaso”.

Friedrich Nietzsche

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a degradação térmica e a cinética de decomposição de diferentes fibras vegetais. Os modelos de Kissinger, Friedman e Flynn-Wall-Ozawa foram utilizados para determinação dos parâmetros de Arrhenius. Os mecanismos de degradação no estado sólido foram determinados utilizando o método de Criado. Os resultados indicaram que as energias de ativação aparentes podem estar mais relacionadas com a dependência exponencial da taxa de reações heterogêneas do que com a energia necessária para romper ligações, o qual é mais comumente utilizado. O fator de frequência se mostrou independente da taxa de aquecimento utilizada. As curvas de Criado indicaram dois diferentes mecanismos de degradação para todas as fibras: difusão e nucleação randômica. Ainda, algumas técnicas analíticas (XRD e FTIR) foram utilizadas visando corroborar os resultados obtidos. O teor de cristalinidade como calculado por XRD e por FTIR demonstraram não possuir uma correlação com a estabilidade térmica. Ainda, o comportamento térmico e o mecanismo de degradação não mostraram ser influenciados pelos componentes lignocelulósicos das fibras, com exceção do buriti e do sisal. Por fim, as fibras exibiram um efeito de compensação, i.e. maiores valores de energia de ativação levaram a maiores fatores de frequência. Por fim, uma das fibras estudadas (de sisal) foi utilizada em um compósito a fim de avaliar seu desempenho dinâmico-mecânico. Os compósitos mostraram uma queda de propriedade em função da temperatura, que foi menos acentuada para compósitos com maior teor de fibra. As curvas de tan delta se mostraram menores para compósitos com maiores teores de fibra, o que pode ser indicativo de menor dissipação de energia devido a uma maior área de interface polímero/fibra.

Abstract

This study has the aim of evaluating thermal degradation and the decomposition kinetics of different vegetal fibers. Kissinger, Friedman and Flynn-Wall-Ozawa models were used to determine the Arrhenius parameters. The degradation mechanisms in solid state were determined using Criado method. The results indicate that the apparent activation energies can be more associated with the exponential dependence of the heterogeneous reaction rate than with the energy necessary to break bonds, which is more commonly used. The frequency factors showed to be independent of the heating rate used. Criado curves indicated two different degradation mechanisms for all fibers: diffusion and random nucleation. Also, some analytic techniques (XRD and FTIR) were used aiming to corroborate the results obtained. The crystallinity content as calculated by XR and by FTIR showed no correlation with the thermal stability. Moreover, the thermal behavior and the degradation mechanism were not influenced by the lignocellulosic components of the fibers, i.e. higher activation energy values lead to higher frequency factors. One of the studied fibers (sisal) was used in a polymeric composite aiming to evaluate its dynamic mechanical behavior. The composites showed a decrease in properties as a function of the temperature, which was less accentuated for composites containing higher fiber content. Tan delta curves were lower for composites containing higher fiber content, which can be indicative of lower energy dissipation due to a greater area of polymer/fiber interface.

Sumário

Introdução	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivos do trabalho.....	2
1.3 Estrutura do trabalho.....	2
Revisão bibliográfica	4
2.1 Materiais compósitos.....	4
2.1.1 Materiais compósitos poliméricos.....	5
2.2 Fibras vegetais.....	7
2.3 Estabilidade térmica.....	8
2.3.1 Cinética de degradação.....	9
2.3.2 Mecanismo de reação de degradação.....	13
2.4 Matrizes termorrígidas.....	17
2.4.1. Mecanismo de formação de microgéis.....	18
2.4.2 Comportamento viscoelástico da rede tridimensional.....	22
2.5 Análise dinâmico-mecânica.....	22
2.5.1 Análise dinâmico-mecânica de compósitos termorrígidos.....	24
2.6 Fragilidade dinâmica.....	25
2.7 Materiais vítreos e a transição vítrea.....	27
Paper 1: Correlation of the thermal stability and the decomposition kinetics of six different vegetal fibers	34
3.1 Introduction.....	35
3.2 Experimental.....	38
3.2.1 Materials.....	38
3.2.2 Characterization.....	38
3.2.2.1 X-ray diffraction (XRD).....	38
3.2.2.2 Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy.....	38
3.2.2.3 Thermogravimetric analysis (TGA).....	38
3.2.2.3.1 Kinetic study.....	39
3.2.2.3.2 Degradation reaction mechanism.....	40
3.3 Results and Discussion.....	41
3.3.1 X-ray diffraction (XRD).....	41
3.3.2 Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy.....	43
3.3.3 Thermogravimetric analysis (TGA).....	45
3.3.3.1 Flynn-Wall-Ozawa (FWO).....	48
3.3.3.2 Degradation reaction mechanism.....	51
3.4 Conclusions.....	53
3.5 References.....	54

Paper 2:Thermal behavior and the compensation effect of vegetal fibers.....	59
4.1 Introduction.....	60
4.2 Experimental.....	61
4.2.1 Materials.....	61
4.2.2 Characterization.....	61
4.2.2.1 Moisture content.....	61
4.2.2.2 X-ray diffraction (XRD).....	61
4.2.2.3 Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy.....	62
4.2.2.4 Thermogravimetric analysis (TGA).....	62
4.3 Results and Discussion.....	63
4.3.1 Moisture content.....	63
4.3.2 X-ray diffraction (XRD).....	63
4.3.3 Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy.....	66
4.3.4 Thermal behavior.....	70
4.3.5 Arrhenius parameters and the compensation effect.....	77
4.4 Conclusions.....	82
4.5 References.....	83
Paper 3:Dynamic mechanical properties and correlation with dynamic fragility of sisal reinforced composites.....	87
5.1 Introduction.....	88
5.2 Experimental.....	91
5.3 Results and Discussion.....	92
5.4 Conclusions.....	99
5.5 References.....	100
Integração dos artigos.....	102
Conclusões.....	105

Lista de figuras

Figura 2.1	Representação da obtenção das variáveis para o cálculo IPDT.....	9
Figura 2.2	Esquematisação da determinação do kinetic triplet utilizando métodos cinéticos.....	16
Figura 2.3	Esquematisação mostrando todas as possíveis reações em uma copolimerização estireno-poliéster insaturado: I, reticulação intermolecular, E-(S)n-E'(a) e E-E'(b); II, ciclização intramolecular, E--(S)n-E (c) e E-E (d); III, crescimento ramificado. E-(S)n (e); e IV, homopolimerização do estireno, S-S (f).....	19
Figura 2.4	Formação de partículas de microgel através do crescimento de radicais livres: (a) crescimento dos radicais livres; (b) formação das partículas de microgel.....	20
Figura 2.5	Estruturas da resina de poliéster baseadas na formação de microgel: (a) estrutura tipo coral com formato de haltere e conexão interpartícula; (b) estrutura floco e poro; e (c) estrutura tipo floco.....	21
Figura 2.6	Variação das propriedades físicas vs temperatura, usados para determinar a transição vítrea: (a) volume (V) ou entalpia (H); (b) coeficiente de expansão (α) ou capacidade calorífica (cp); (c) módulo de armazenamento (E'); (d) módulo de perda (E'') e fator de amortecimento ($\tan \delta$); (e) parte real da permissividade do complexo dielétrico (ϵ'); (f) parte imaginária da permissividade complexa dielétrica (ϵ'').....	30
Figura 3.1	XRD diffractograms for the natural fibres studied.....	42
Figura 3.2	FTIR spectra for the fibers studied.....	44
Figura 3.3	FWO plots in the 0.2-0.8 conversion range for all fibers studied.....	46
Figura 3.4	TGA curves for the fibers studied.....	49
Figura 3.5	Theoretical (a) and experimental (b,c) curves of the solid state degradation mechanism for the studied fibers.....	52
Figura 4.1	X-ray diffractograms of the studied vegetal fibers.....	64
Figura 4.2	a) Simulated cellulose I _β powder pattern for crystallites with 0.1 ⁰ , b) 1.5 ⁰ and c) 3 ⁰ peak width at half maximum intensity.....	65
Figura 4.3	FTIR spectra in the 4000-400 cm ⁻¹ region.....	68
Figura 4.4	Absorption bands referents to hemicellulose (a) and CI estimation (b).....	69
Figura 4.5	Thermal behavior of the vegetal fiber studied.....	70
Figura 4.6	Deconvoluted curve for kenaf fiber.....	72
Figura 4.7	Conversion in temperature.time function for the vegetal fiber studied.....	74
Figura 4.8	Thermogravimetric, DTG and D ² TG curves for jute fiber.....	76
Figura 4.9	Plot of E vs ln A for the natural fibers (lozenge) studied and from the data obtained in the literature (circle).....	79
Figura 4.10	Kinetic methods applied to the fibers. a) Friedman metho; b) Flynn-wall-Ozawa;c) Kissinger method; d) Criado reduced method.....	81

Figura 5.1 Adapted Angell plot representing the fragile and strong behavior of some substances.....	90
Figura 5.2 Storage modulus curves for the neat resin and the sisal composites with different fiber content.....	92
Figura 5.3 Tan delta ($\tan \delta$) curves for the neat resin and the studied composites.....	95
Figura 5.4 Peak height vs fiber volume fraction curve for the studied materials.....	96
Figura 5.5 Schematic representation used for determining different glass transition temperatures for the studied materials (at 1 Hz).....	97
Figura 5.6 Normalized dynamic mechanical spectra of the neat resin and the composites (at 1 Hz): a) Storage modulus; b) loss modulus and c) $\tan \delta$. (E'_{\max} , E''_{\max} and $\tan \delta_{\max}$ are the storage modulus at the glassy state, the maximum loss modulus and the maximum $\tan \delta$, respectively).....	98

Lista de tabelas

Tabela 2.1 Diferentes métodos cinéticos para avaliação da energia de ativação.....	13
Tabela 2.2 Métodos derivativos e integrais dos mecanismos de degradação do estado sólido	15
Tabela 2.3 Diferenças qualitativas e quantitativas entre os estados vítreo e elastomérico.....	29
Tabela 2.4 Tipos de modelos físicos e seus domínios científicos.....	31
Tabela 3.1 Chemical composition and mechanical and physical properties of the fibers used in this study.....	36
Tabela 3.2 Determined lateral order (LOI) and total crystallinity (TCI) infrared crystallinity indexes.....	44
Tabela 3.3 Apparent activation energy ($E_{\text{a,iso}}$) and the frequency factor (A) for the fiber studied.....	50
Tabela 4.1 Parameters obtained from the XRD analysis for the studied natural fiber.....	66
Tabela 4.2 Apparent characteristics of FTIR spectra related to cellulose, hemicellulose and lignin components.....	67
Tabela 4.3 Hemicellulose/cellulose peak areas and heights for the studied natural fiber.....	73
Tabela 4.4 Degradation temperatures obtained for the studied vegetal fiber.....	75
Tabela 4.5 Degradation temperatures calculated from the first and second derivatives found for the studied material fibers.....	77
Tabela 4.6 Frequency factors for the natural fiber studied.....	78
Tabela 4.7 Activation energy values for the studied natural fiber.....	78
Tabela 5.1 Effectiveness coefficient reinforcement for the composites studied.....	93
Tabela 5.2 Parameters obtained using three different glass transition temperatures for the composites studied.....	97

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução

Fibras lignocelulósicas como curauá, rami e juta possuem o potencial de substituir, pelo menos parcialmente, a fibra de vidro como reforço em materiais compósitos. Isto ocorre devido à algumas de suas propriedades, como baixa densidade, baixo custo e também por ser considerada ambientalmente amigável. O amplo uso das fibras vegetais em materiais compósitos demanda um grande entendimento do processo de degradação destas fibras [1, 2]. A taxa de decomposição é normalmente considerada dependente somente da temperatura por uma dada conversão, e nenhum modelo de reação é adotado nos estágios iniciais da análise, porque a cinética é complexa e múltiplos passos ocorrem simultaneamente, levando a inconsistências nos resultados.

Como mencionado por Yao [3], o estudo da decomposição térmica de fibras vegetais foi primeiramente motivada por aplicações como controle de propagação de fogo florestal. Devido à complexidade das reações de decomposição térmica envolvidas, extensas pesquisas vêm sendo feitas para determinar o comportamento dos principais componentes destas fibras. Neste caso, um entendimento mais completo de sua estrutura química utilizando técnicas complementares ajudariam esta caracterização. Entre estas análises, a difração de raio-X (XRD) permite a comparação, por exemplo, da cristalinidade, que pode estar relacionada ao comportamento térmico das fibras [4]. Outra técnica é a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que permite identificar as bandas de absorção típicas dos principais componentes das fibras vegetais, como celulose, hemicelulose e lignina [5].

Em geral, uma visão completa da cinética de decomposição térmica pode ser obtida com as médias dos valores de energia de ativação dos métodos de Friedman, Kissinger e Flynn-Wall-Ozawa, a função cinética de Criado/Coats-Redfern e o fator pré-exponencial (A). O método de Criado permite comparar os dados experimentais a curvas mestras teóricas, enquanto o método de Coats-Redfern produz um ajuste linear para um dado modelo cinético (mesmo que este método forneça somente uma descrição discreta dos resultados) [6].

Nos últimos anos, compósitos reforçados com fibra vegetal têm recebido maior atenção devido a algumas características do reforço como baixo custo e renovabilidade. No entanto, baixa molhabilidade e propriedades mecânicas, comparadas com fibras sintéticas limitam sua aplicação [7]. O tipo de fibra e sua distribuição demonstram influência significativa nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos [8].

As propriedades dinâmico-mecânicas de determinado material podem ser correlacionadas em termos de fragilidade dinâmica, i.e. movimentação molecular a partir de uma temperatura de referência (normalmente a temperatura de transição vítrea). No entanto, diferentes interpretações podem ser dadas com relação a polímeros e materiais compósitos poliméricos. A fragilidade dinâmica dos polímeros pode ser visualizada a partir de algumas características típicas dos espectros dinâmico-mecânicos e ser classificada como forte e frágil [9]. Por exemplo, polímeros fortes dinamicamente exibem uma diminuição suave na região de transição vítrea e uma área de relaxação mais larga em comparação aos mais frágeis [10].

1.2 Objetivos do trabalho

O presente trabalho tem como objetivo correlacionar o comportamento térmico de algumas das fibras mais utilizadas em materiais compósitos com os parâmetros de Arrhenius. Ainda, correlacionar o teor dos principais componentes lignocelulósicos com o comportamento térmico das fibras e os mecanismos de cinética de decomposição. Por fim, verificar o comportamento dinâmico-mecânico de umas das fibras estudadas em um compósito polimérico.

1.3 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está estruturado em 7 capítulos, conforme segue:

No capítulo 2 será apresentada uma revisão bibliográfica. Será abordada a cinética de decomposição de fibras vegetais.

No capítulo 3 é apresentado o primeiro artigo gerado por este trabalho: “*Correlation of the thermal stability and the decomposition kinetics of six different vegetal fibers*”. Neste, foi analisado o comportamento de degradação térmica de seis fibras vegetais utilizando diferentes modelos cinéticos para determinação da energia aparente de ativação e o fator de frequência das fibras. Ainda, os mecanismos de degradação do estado sólido foram determinados utilizando o modelo de Criado. Os resultados foram corroborados utilizando as técnicas de difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho.

No capítulo 4 é apresentado o segundo artigo, com o título: “*Thermal behavior and the compensation effect of vegetal fibers*”. Neste, foi analisada a degradação térmica de três diferentes fibras identificando os teores de celulose e hemicelulose usando modelos independentes de primeira ordem. Ainda, foi demonstrado um efeito de compensação, onde maiores valores de energia de ativação levaram a maiores valores do fator pré-exponencial da equação de Arrhenius. Por fim, o mecanismo de degradação no estado sólido foi estudado, em combinação com análise do teor de umidade, difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho.

No capítulo 5 é apresentado o terceiro artigo, com o título: “*Dynamic mechanical properties and correlation with dynamic fragility of sisal reinforced composites*”. Neste, o efeito do teor de reforço em compósitos poliéster/sisal foi avaliado com relação ao conceito de fragilidade dinâmica. Propriedades dinâmico-mecânicas foram associadas com a movimentação molecular e através das curvas elaboradas, desenvolveu-se uma alternativa para facilitar o estudo do comportamento do material.

No capítulo 6 é apresentada a integração dos artigos do trabalho.

No capítulo 7 são apresentadas as conclusões gerais do trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais compósitos

Embora não exista uma definição única de compósitos, pode-se dizer que a principal característica dos compósitos é combinar as propriedades de dois ou mais materiais, da mesma classe ou não. Por exemplo: pode-se combinar a facilidade de conformação de um termoplástico com a dureza e resistência do vidro na forma de fibras, obtendo um material mais resistente do que o polímero, menos frágil do que o vidro e com aplicações onde nenhum dos dois seria adequado [11]. Conceitos relacionados a essa classe de materiais incluem o de matriz e o de reforço [12]. A matriz é a fase contínua e envolve a(s) outra(s) fase(s), chamada frequentemente de fase(s) dispersa(s). Estas fases são combinadas quimica ou fisicamente quando sujeitas a condições específicas de tempo, temperatura, pressão ou reação química, de tal modo que propriedades particulares são desenvolvidas [13]. As propriedades mecânicas de um compósito dependem de diversos fatores, entre eles: propriedades dos materiais constituintes (fibra e matriz), concentração e orientação das fibras, distribuição de fração volumétrica das fases (razão entre o volume ocupado por uma fase e o volume total do compósito) e geometria (forma e tamanho) [14-18], além da adesão entre os componentes.

Algumas das combinações acima citadas ou somente uma delas podem ser utilizadas em um compósito. É importante notar que quando se faz referência a compósitos reforçados com fibras, estas carregam grande parte da tensão aplicada e sua resistência é maior ao longo do eixo da fibra [19]. Portanto é importante saber qual propriedade se deseja para adquirir o compósito esperado.

2.1.1 Materiais compósitos poliméricos

Para a melhoria das propriedades finais de um material compósito, existe a necessidade de incorporar uma fibra resistente, com adesão adequada entre a matriz e fibra [20-22]. Baixo ângulo de contato entre matriz e fibra, ausência de trincas e poros na superfície, coeficientes de expansão térmica similares, superfície limpa e livre de sujidades e energia superficial dos componentes são alguns fatores que podem levar a uma boa interação polímero-matriz [11, 23-25].

O comportamento mecânico do material irá refletir a interação entre as várias fases. Por exemplo, se não há ligação entre os componentes, seja química ou física (travamento mecânico), a resposta do material, para pequenas deformações, será como se a matriz incorporasse descontinuidades em tamanhos idênticos às dimensões do reforço. Se houver adesão entre as fases, o reforço irá compartilhar a tensão e, assim se comportar como um agente de reforço [20]. Por outro lado, se a interface é muito rígida por causa da forte interação, existe a possibilidade de deterioração de propriedades que requerem alguma flexibilidade da interface, a fim de dissipar o excesso de energia, como a tenacidade à fratura.

Os compósitos poliméricos em aplicações de maior responsabilidade estrutural são obtidos utilizando reforços sintéticos [26-28]. Porém, como resultado da crescente demanda por materiais ecologicamente corretos e o desejo de reduzir o custo de compósitos reforçados com fibras tradicionais (e.g. carbono, vidro e aramida), novos compósitos vêm sendo desenvolvidos [12]. Nestes, derivados de recursos naturais e sustentáveis, especialmente celulósicos, estão crescendo em importância devido as suas vantagens [22]. Os diferentes tipos de compósitos apresentam características bem diversas entre si, e os seus usos, em diferentes aplicações, dependem de fatores, tais como desempenho estrutural, custo e disponibilidade de matérias-primas, meios de fabricação, entre outros.

O uso das fibras como reforço em matrizes poliméricas é de grande valia. A função da matriz é de manter as fibras próximas, protegendo-as das intempéries e de danos no manuseio além de transferir a tensão às fibras. Embora as matrizes possuam propriedades mecânicas modestas em comparação às fibras, a matriz influencia em muito as propriedades dos compósitos. Estas propriedades incluem módulo e resistência transversal, em cisalhamento, em compressão, além da resistência ao cisalhamento interlaminar, o coeficiente de expansão térmica, a resistência térmica e a resistência à fadiga [29].

Alguns fatores influenciam a interface fibra-matriz. Ela determina o quão bem a matriz irá transferir a tensão ao reforço. Ligação química e mecânica ou uma combinação destas, podem formar a interface. Entre estes fenômenos, pode-se citar:

- A ligação química formada entre a superfície da fibra e a matriz. Algumas fibras se ligam naturalmente à matriz. Agentes de acoplamento são normalmente incorporados para formar a ligação química adequada.
- A rugosidade natural da superfície da fibra, que ocasiona um *interlocking* pode formar uma ligação mecânica entre a fibra e a matriz.
- Se o coeficiente de expansão térmica da matriz for maior que o da fibra, ou a temperatura de fabricação for maior que a temperatura de operação, a matriz irá contrair mais do que a fibra. Com isso, a matriz irá se comprimir ao redor da fibra.
- Ligação de natureza reacional ocorre quando átomos ou moléculas da fibra e da matriz se difundem entre si na interface. A interdifusão normalmente cria uma camada interfacial distinta, chamada de interfase, com propriedades diferenciadas da fibra ou da matriz. Embora essa fina camada interfacial ajude a formar uma ligação, também forma microfissuras na fibra, que podem reduzir sua resistência e, portanto do compósito.

Interfaces fracas ou danificadas podem causar falhas em compósitos e reduzir as propriedades influenciadas pela matriz. Elas também permitem que danos ambientais, tais como gases quentes e umidade, ataquem as fibras [30].

2.2 Fibras vegetais

O uso de fibras naturais em compósitos de matriz polimérica vem crescendo ultimamente devido principalmente ao apelo ambiental. Agricultores produzem cerca de 20 milhões de toneladas ao ano [31] de fibras vegetais em especial nos países desenvolvidos [12].

A inclusão de fibras de origem natural em um material compósito ocasiona um ganho ambiental considerável, uma vez que a fonte da qual advém este tipo de material é renovável, além de muitas vezes serem até mesmo descartadas, por serem de baixo valor agregado [32].

No século 20, o extraordinário crescimento da aplicação de polímeros sintéticos em aplicações têxteis devido a vantagens como estabilidade dimensional, limitou o uso de fibras vegetais [33]. Porém, a grande disponibilidade mundial de fibras vegetais e o seu baixo custo levaram a pesquisas para aplicações alternativas destas fibras além do tradicional uso na indústria têxtil, produção de papel e combustível [34, 35].

As fibras vegetais são classificadas como materiais lignocelulósicos sendo constituídos principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. Hoje em dia, as fibras vegetais são muito utilizadas para reforçar compósitos de matriz polimérica [36-40]. Juta e fibra de coco são dois exemplos dentre as fibras mais usadas [33, 34].

Fibras vegetais exibem muitas vantagens, como baixa densidade e boas propriedades específicas. Estas fibras também oferecem vantagens significativas em relação ao custo e à facilidade de processamento, além de ser um recurso renovável, fazendo com que haja redução no consumo de petróleo [38]. Recentes avanços em relação ao uso de diferentes fibras vegetais em compósitos vêm sendo reportadas por diversos autores, permitindo sua aplicação nos mais diversos setores da indústria [41-43].

2.3 Estabilidade térmica

A temperatura de decomposição é um dos parâmetros mais comumente utilizados para uma avaliação da estabilidade térmica de diferentes materiais e também indica a decomposição de polímeros a várias temperaturas [44-46].

A degradação térmica de materiais lignocelulósicos não é bem modelada por simples leis cinéticas, válidas em toda a gama de conversão, embora parâmetros cinéticos correspondendo a reações globais de primeira ordem sejam ocasionalmente publicados. Portanto, a quantidade relativa dos componentes pode ser determinada e é possível estabelecer a composição dos materiais sob pirólise [25].

O método de decomposição integral de temperatura (IPDT) proposto por Doyle [12] pode ser utilizado para correlacionar as partes voláteis de materiais poliméricos e utilizado para estimar a estabilidade térmica inerente de materiais poliméricos. O cálculo IPDT modificado por Chiang [8] é calculado por:

$$IPDT(^{\circ}C) = A^* K^* (T_f - T_i) + T_i \quad (1)$$

$$A^* = \frac{S_1 + S_2}{S_1 + S_2 + S_3} \quad (2)$$

$$K^* = \frac{S_1 + S_2}{S_1} \quad (3)$$

onde: A^* é a razão da área da curva experimental total definida no termograma de TGA, T_i é a temperatura do início de degradação, T_f é a temperatura final de degradação.

A Figura 2.1 mostra uma representação esquemática da obtenção das variáveis para o cálculo IPDT.

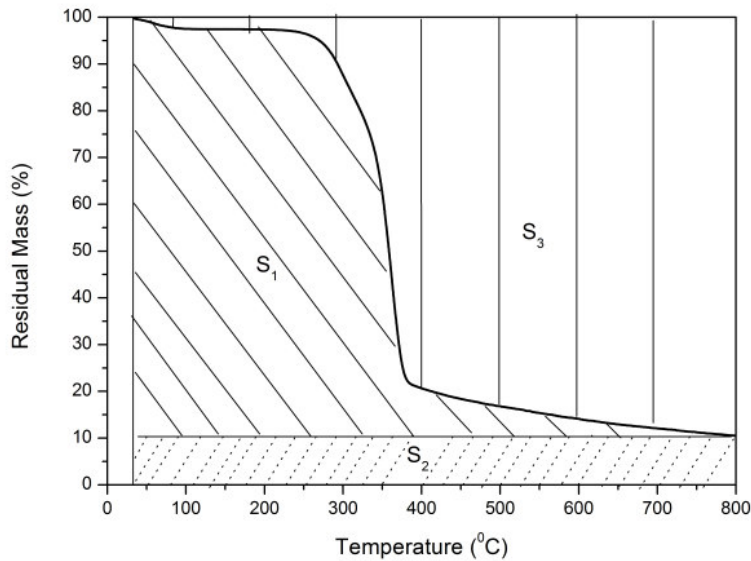


Figura 2.1: Representação da obtenção das variáveis para o cálculo IPDT [Adaptado da referência 12].

2.3.1 Cinética de degradação

O modelamento matemático pode ser aplicado para projeto e otimização, porém a validade das predições é altamente dependente de uma descrição adequada dos processos físicos e químicos, validação do modelo e correção dos dados inseridos [47]. Numerosos estudos que lidam com modelamento cinético das reações de pirólise primária utilizam reações globais simples de um estágio, porém eles representam uma aproximação muito imediata. As aproximações mais recentes aplicam dois tipos de modelos. No primeiro, reações competitivas separadas são assumidas para descrever a distribuição do produto, com formação do produto ligado ou não. Nestes esquemas, a heterogeneidade química não é considerada. No segundo modelo, a decomposição do materials lignocelulósicos é a soma da decomposição de seus componentes [48].

A cinética pode ser estabelecida em uma faixa ampla de temperatura de uma maneira contínua, sendo possível obter muitas informações com uma amostra simples, eliminando o

erro amostra-amostra. De acordo com a literatura, um material sob pirólise apresenta três distintos picos devolatizados principais: celulose, hemicelulose e lignina [49], apesar de alguns autores dividirem em quatro grupos. Neste caso, incluindo um primeiro pico atribuído à umidade [50].

No entanto, modelos de reação independente de primeira ordem são a melhor opção pelo compromisso de simplificação (aproximação de reação simples de primeira ordem) e complexidade desnecessária (modelo com parâmetros cinéticos distribuídos) [50]. Muitas reações de decomposição heterogêneas de materiais sólidos são descritas pelo modelo cinético pseudo-homogêneo utilizando conversões ao invés de concentrações [48].

O grau de conversão α foi calculado utilizando a seguinte equação:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (4)$$

onde: m_t é a massa atual no tempo t (ou temperatura T); m_0 é a massa inicial e m_f é a massa final no experimento. Consequentemente, a taxa de degradação $d\alpha/dt$ depende da temperatura e massa da amostra, como dado na Equação (5):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (5)$$

onde: $k(T)$ é a constante da taxa de degradação e $f(\alpha)$ é uma função da conversão. Esta é uma equação fundamental utilizada em todos os estudos cinéticos [3].

Se $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$ e $f(a) = (1-a)^n$ onde A representa o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R a constante dos gases ($8.314 \text{ J.Kmol}^{-1}$), T a temperatura absoluta e n a ordem da reação.

A combinação das Equações (4) e (5) fornece a seguinte relação:

$$\frac{d\alpha}{dT} = A \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (6)$$

Para um processo dinâmico de TGA, introduzindo a taxa de aquecimento $\beta = dT/dt$, na Equação (6) obtém-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (A/\beta) \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (7)$$

As Equações (6) e (7) são expressões fundamentais de métodos analíticos para calcular os parâmetros cinéticos com base nos dados de TGA. O método integral isoconversional Flynn-Wall-Ozawa (FWO) é o método integral que gera a $-E_a/R$ da inclinação da linha determinada pelo ajuste de $\log \beta$ versus $1/T$ em qualquer taxa de conversão (Equação (8)).

$$\log \beta = \log(AE_a/Rg(\alpha)) - 2.315 - 0.4567E/RT \quad (8)$$

Onde $g(\alpha)$ é o modelo integral da reação. No método de Kissinger, assume-se que na temperatura de máxima deflexão na análise térmica diferencial ocorre o máximo da reação. O máximo ocorre quando a derivada da Equação (9) é zero [8].

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \left[\frac{A \exp(-E/RT)}{\beta} \right] dT \quad (9)$$

No método de Kissinger são consideradas as temperaturas máximas da primeira derivada das curvas de perda de massa. Portanto, a Equação (10) é diferenciada em relação à temperatura e a expressão resultante tende a zero. Com alguns arranjos e utilizando β =taxa de aquecimento, a seguinte expressão é derivada:

$$\frac{d[\ln(\beta/T_m^2)]}{d(1/T_m^2)} = \frac{-E_a}{R} \quad (10)$$

Portanto, a energia de ativação pode ser determinada do ajuste de $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m^2$. [8].

O método de Friedman é um método isoconversional, no qual obtém-se os valores de $(-E_a/R)$ para um dado valor de α por ajustar o termo $\ln(d\alpha/dT)$ versus $1/T$. O método Coats-Redfern modificado consiste na aplicação de taxa de multi aquecimento da equação de Coats-Redfern. Ajustando o lado esquerdo para cada taxa de aquecimento versus $1/T$, obtém-se uma família de linhas retas da inclinação de $(-E_a/RT)$. A solução final é feita de maneira iterativa por assumir um valor de energia de ativação e então recalculando o lado esquerdo até que a convergência ocorra. Aqui, uma solução rápida, no entanto é também disponível por deslocar $(1-2RT/E_a)$ na intercepção e assumindo que é uma constante [3]. No entanto, este método apresenta muitas inconsistências e os resultados somente são confiáveis se os valores de energia de ativação são conhecidos [6].

A Tabela 2.1 mostra os métodos cinéticos utilizados para avaliar a energia de ativação neste estudo.

Tabela 2.1: Diferentes métodos cinéticos para avaliação da energia de ativação.

Método	Expressão	Ajustes
Kissinger	$\ln(\beta/T_m^2) = \ln[AR/E_a] + (1/T_m)(E_a/R)$	$\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m$
Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	$\log \beta = \log(AE_a/Rg(\alpha)) - 2.315 - 0.4567E_a/RT$	$\log \beta$ versus $1/T$
Friedman	$\ln(d\alpha/dt) = \ln[Af(\alpha)] - E_a/RT$	$\ln(d\alpha/dt)$ versus $1/T$
Coats-Redfern (modificado)	$\ln[\beta/(T^2(1-2RT/E_a))] = \ln(-AR/E_a \ln(1-\alpha)) - E_a/RT$	$\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$

2.3.2 Mecanismo de reação de degradação

Mecanismos detalhados de reação, consistindo de várias etapas para cada um ou alguns dos principais componentes e parâmetros cinéticos específicos para cada fibra, podem ser necessários para predições altamente confiáveis. No entanto, para aplicações de engenharia, é suficiente levar em conta somente as características básicas do processo de degradação com um mecanismo simplificado baseado no mesmo conjunto de parâmetros cinéticos [47].

O mecanismo de reação de degradação utilizado foi o método de Criado [56], o qual pode determinar o mecanismo de reação em um processo no estado sólido definido por uma função do tipo $Z(\alpha)$:

$$Z(\alpha) = \frac{(d\alpha/dT)}{\beta} \pi(x)T \quad (11)$$

onde β é a taxa de aquecimento e $x = E_a/RT$ e $\pi(x)$ é uma aproximação da integral de temperatura que não pode ser expressa de uma maneira analítica simples. Paterson [57] propôs uma relação entre $\pi(x)$ e $P(x)$ (equação rotacional) como mostra a Equação (12):

$$\pi(x) = xe^x P(x) \quad (12)$$

Senum e Yang [58] propuseram uma expressão rotacional de quarto grau de $P(x)$:

$$P(x) = \frac{\exp(-x)}{x} \cdot \frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (13)$$

onde para $x > 20$, o erro da equação acima é menor do que 10^{-5} %. Combinando as Equações (11), (12) e (13), obtém-se [59]:

$$Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha) \quad (14)$$

Das Equações (13) e (14), a seguinte relação pode ser derivada:

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E}{R} e^{\frac{E}{RT}} P(\chi) \quad (15)$$

onde E_a é a energia de ativação e $P(x)$ é a expressão rotacional de quarto grau conforme mostrado na equação 13 [59].

Comparando as curvas obtidas através da Equação (15) com as curvas teóricas, o tipo de mecanismo envolvido na degradação térmica pode ser identificado.

A Tabela 2.2 mostra as expressões algébricas para $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ para a maioria dos mecanismos utilizados no processo do estado sólido.

Tabela 2.2: Métodos derivativos e integrais dos mecanismos de degradação do estado sólido.

Mecanismo – Processo do Estado Sólido	$f(\alpha)$ – modo de reação	$g(\alpha)$ – Modo de fração
A2 – Nucleação e crescimento	$2(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3 - Nucleação e crescimento	$3(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4 - Nucleação e crescimento	$4(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
R1 – Reação controlada no contorno de fase (movimento de uma dimensão)	1	A
R2 - Reação controlada no contorno de fase (área contraída)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
R3 - Reação controlada no contorno de fase (volume contraído)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
D1 – Difusão em uma dimensão	$(1/2) \alpha^{-1}$	α^2
D2 – Difusão em duas dimensões (equação de Valensi)	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$
D3 – Difusão em três dimensões (equação de Jander)	$(3/2) [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{-1} (1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4 - Difusão em três dimensões (equação de Ginstling-Brounshtein)	$(3/2) [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(2/3)\alpha] - (1-\alpha)^{2/3}$
F1 – Nucleação randômica com um núcleo de partículas individual	$1 - \alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
F2 – Nucleação randômica com dois núcleos de partículas individuais	$(1-\alpha)^2$	$1/(1-\alpha)$
F3 – Nucleação randômica com três núcleos de partículas individuais	$(1/2)(1-\alpha)^3$	$1/(1-\alpha)^2$

As curvas de Criado podem ser apresentadas como reduzidas escolhendo $\alpha=0,5$ como referência:

$$Z(\alpha) = \frac{z(\alpha)}{z(0.5)} = \left(\frac{f(\alpha) \cdot g(\alpha)}{f(0.5) \cdot g(0.5)} \right)_T = \left(\left(\frac{T_\alpha}{T_{0.5}} \right)^2 \cdot \left(\frac{d\alpha/dT}{d\alpha/dT} \right)_{0.5} \right)_E \quad (15)$$

Portanto, o propósito primário da análise cinética é obter o conhecido “*kinetic triplet*”. O mesmo se constitui da energia de ativação (E_a), fator de frequência (A) e função cinética ($f(\alpha)$). Um esquema mais detalhado segue na Figura (2.2):

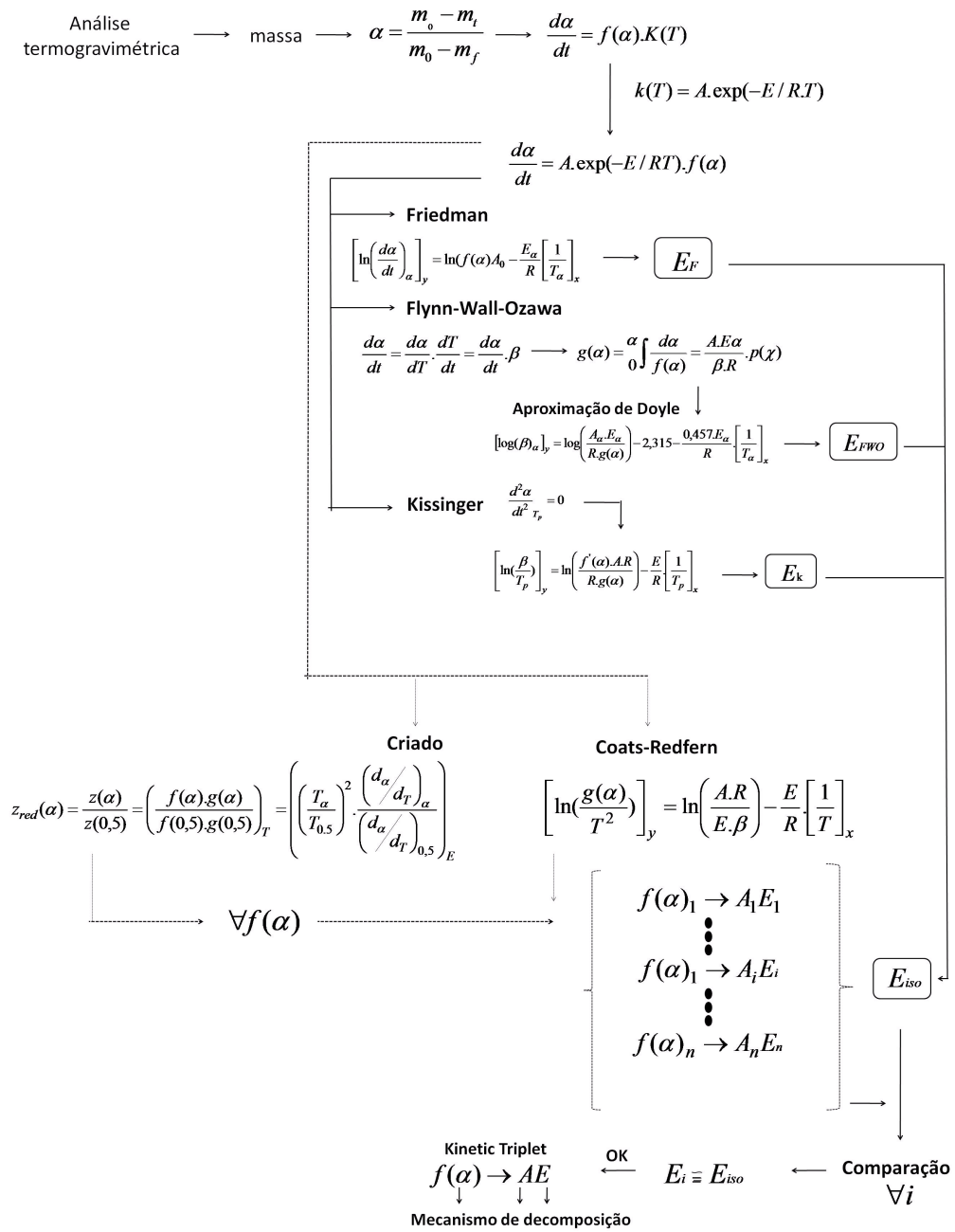


Figura 2.2: Esquematização da determinação do kinetic triplet utilizando métodos cinéticos [Adaptado da referência 6].

2.4 Matrizes termorrígidas

As resinas termorrígidas são a classe de resinas mais utilizadas na fabricação de compósitos poliméricos de maior responsabilidade estrutural. O amplo uso destas resinas se deve ao seu relativo baixo custo, facilidade de processamento, excelente molhabilidade nos reforços, bom balanço de propriedades e uma ampla variedade de *grades* disponíveis.

Resinas poliésteres, vinil-ésteres e epóxis são alguns dos exemplos desta classe de resina [12]. Estas são obtidas a partir de oligômeros de baixa massa molar e normalmente se apresentam na forma de um líquido de média viscosidade. A reação de reticulação se dá através da adição de um agente de cura (e.g. iniciador ou endurecedor) ou pelo aumento da temperatura. O processo de pós-cura é geralmente recomendável para que se maximize suas propriedades mecânicas. O sistema rígido resultante é uma rede macromolecular altamente reticulada, infusível e insolúvel, exibindo alta resistência/rigidez mecânica com um mínimo de tenacidade e alta estabilidade térmica [18].

Resinas comerciais de poliéster consistem de um poliéster insaturado parcialmente linear, um monômero vinílico, um iniciador de radical livre e inibidores para retardar a reação de reticulação até que a resina esteja apta a ser utilizada. O poliéster linear é tipicamente um produto da condensação de um ácido bifuncional insaturado (normalmente anidrido maleico ou ácido fumárico), um glicol (e.g. etileno, propileno, dietileno, ou dipropileno glicol), e um ácido saturado, normalmente aromático, ácido bifuncional (tais como anidrido ftálico ou ácido isoftálico). Várias razões molares de dois tipos de ácidos bifuncionais são usados para regular a insaturação. O monômero mais utilizado para promover a reticulação é o estireno que se polimeriza facilmente com maleatos ou fumaratos. Um exemplo de retardantes convencionais é hidroquinona. As resinas básicas podem ser reticuladas com iniciadores de radicais livres, normalmente um peróxido orgânico. Radicais livres podem ser formadas pela composição química do iniciador na temperatura ambiente (e.g. metil etil cetona ou acetil acetona), por decomposição térmica (e.g. perbenzoato de benzoila), ou ainda pela luz ultravioleta [51].

As resinas poliésteres insaturadas (UPRs) curadas com estireno são amplamente utilizadas na área automobilística, ou para piscinas, tanques e banheiras, entre outros [52]. Elas são de baixo custo em comparação a resinas similares e podem facilmente acomodar aplicações específicas por mudar a natureza da cadeia de poliéster ou a razão estireno/poliéster. O produto final é obtido após a cura, que ocorre em uma dada temperatura

e tempo, geralmente seguida de uma pós-cura a uma temperatura maior e, algumas vezes, de uma segunda pós-cura a uma temperatura ainda maior. A primeira pós-cura tem o intuito de evitar que alguma modificação química posterior ocorra em serviço, enquanto a segunda pós-cura visa eliminar tensões mecânicas residuais [53].

A formação de uma rede de reticulação tridimensional resulta da competição de várias reações como a co-polimerização da resina poliéster insaturada (duplas ligações) com o monômero de estireno e a formação do poliestireno pela polimerização do estireno. Uma rede tridimensional é considerada um conjunto de vértices (representando centro de átomos) ligados por fortes ligações de curta distância (covalente) que existem em quaisquer dos dois vértices [54]. O método de cura proposto por Grenet [55] consiste em realizar três etapas de cura: a) 24 h a 25 °C, b) 6 h a 80 °C, e c) 2 h a 120 °C. Este método possibilita um alto grau de transformação – apesar de cerca de 5% do estireno inicial permanecer livre na resina. Devido à sua natureza insaturada, não se consegue alcançar 100% da transformação, e algumas ligações insaturadas permanecerão no produto final. Ainda, dependendo das condições de processo, alguns monômeros individuais ou outras espécies moleculares podem permanecer após a cura. Esta insaturação residual pode ser a fonte para oxidação e degradação posterior, que pode limitar a durabilidade do produto final, por isso a taxa de transformação tem que ser controlada.

2.4.1 Mecanismo de formação de microgéis

Em uma resina poliéster insaturada, há três possibilidades de reações: estireno-estireno, poliéster insaturado- estireno, e poliéster insaturado- poliéster insaturado. Estas reações são classificadas em quatro tipos: (I) reticulação intermolecular com ou sem ligação dos monômeros de estireno; (II) reticulação intramolecular com ou sem ligação dos monômeros de estireno; (III) ramificação da molécula de poliéster por estireno; e (IV) homopolimerização do estireno. Entre as quatro, as reações resultam na (I) formação de uma rede macroscópica através da conexão de moléculas de poliéster adjacentes; reação (II) aumenta a densidade de ligações cruzadas e reduz o tamanho do poliéster *coil*, mas não contribui para a formação da rede macroscópica; reação (III) consome as unidades de reticulação e podem aumentar levemente o tamanho do *coil* polimérico, mas possui pouco

efeito na formação da rede; e (IV) forma um segmento polimérico solúvel no qual não participa da rede polimérica. Embora todas as reações afetem a cinética de cura, somente as duas primeiras contribuirão para a formação do retículo [60].

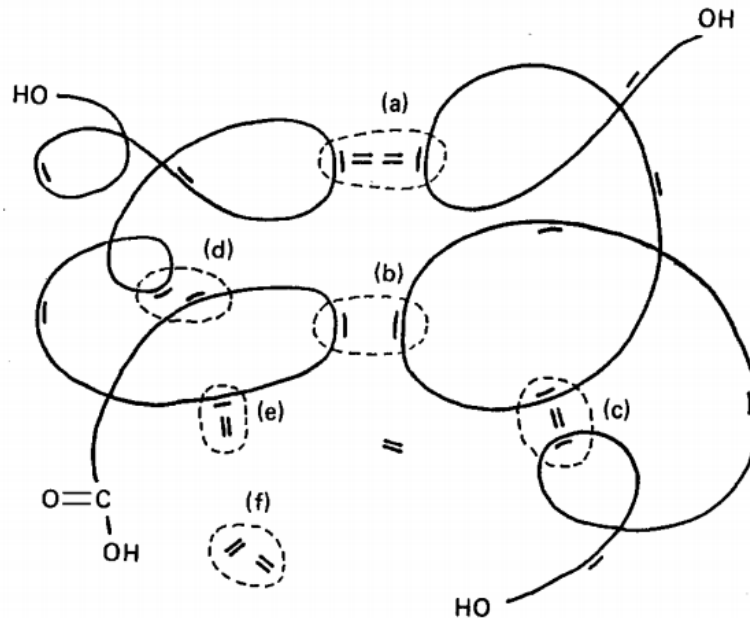


Figura 2.3: Esquemática mostrando as possíveis reações em uma copolimerização estireno-poliéster insaturado: I, reticulação intermolecular, E-(S)_n-E' (a) e E-E' (b); II, ciclização intramolecular, E--(S)_n-E (c) e E-E (d); III, crescimento ramificado. E-(S)_n (e); e IV, homopolimerização do estireno, S-S (f) [Adaptado da referência 60].

Durante a formação da copolimerização do estireno-poliéster insaturado, o iniciador decompõe e cria radicais livres no sistema. Os radicais livres crescem e formam longas cadeias poliméricas através da conexão dos monômeros de estireno e moléculas de poliéster por reações intra- e intermoleculares. Uma visualização esquemática do crescimento dos radicais livres está apresentado na Figura 2.4 (a). Estas moléculas de cadeias largas tendem a formar uma estrutura tipo esférica, como apresentado na Figura 2.4 (b), devido a reticulação intramolecular entre as ligações pendentes C=C das moléculas de poliéster. Em outras palavras, a formação das partículas de microgéis é baseada nas cadeias poliméricas primárias através das reticulações intramoleculares.

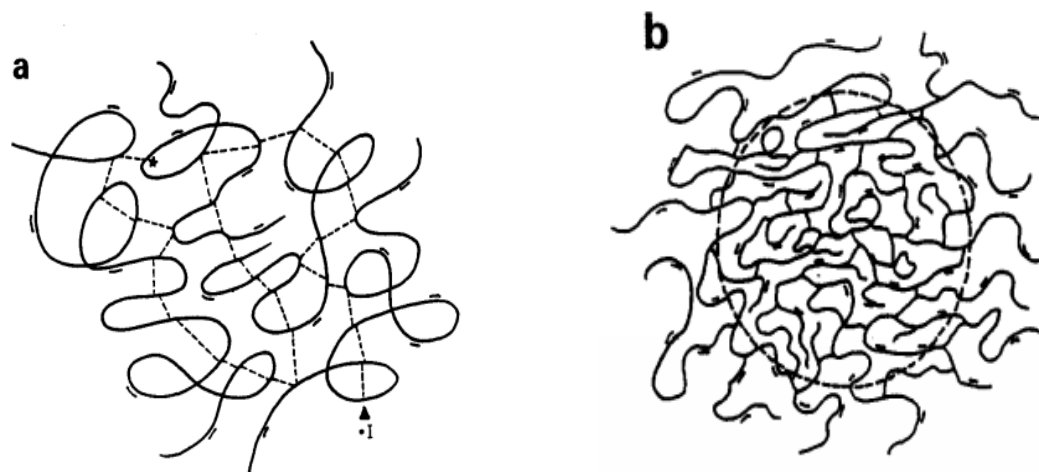


Figura 2.4: Formação de partículas de microgel através do crescimento de radicais livres: (a) crescimento dos radicais livres; (b) formação das partículas de microgel [Adaptado da referência 60].

A Figura 2.4 (b) mostra que muitas ligações C=C pendentes são perdidas no núcleo das partículas de microgéis. Estas ligações perdidas podem reagir com monômeros de estireno que se difundem através dos radicais livres, os quais podem aumentar a reticulação intrapartícula. Isto tende a reduzir o tamanho dos microgéis e torná-los mais compactos. Finalmente, a compactação da partícula de gel previne que o monômero de estireno difunda no núcleo da partícula, e resulta em ligações C=C menos reagidas permanecendo na partícula de microgel.

A reticulação interpartícula, formando uma estrutura macroscópica em rede, pode ocorrer através das ligações C=C na/perto da superfície dos microgéis com os monômeros de estireno servindo como extensores de cadeia. Dependendo da concentração de monômeros de estireno e microgéis, a morfologia das resinas reagidas pode ser bem diferente. A Figura 2.5 ilustra as possíveis microestruturas morfológicas formadas pelas resinas poliésteres insaturadas reagidas. Em concentrações muito altas de estireno, i.e. baixa concentração de microgéis, as partículas de microgéis individuais podem ser facilmente observadas e o tamanho do microgel é grande devido ao efeito do inchamento do estireno. As partículas são

externamente conectadas pelas cadeias de estireno em formato de halteres com partículas nos finais e cadeias de estireno no meio. A construção de todo o reticulo neste formato parece uma estrutura tipo coral ou tipo árvore (Figura 2.5 (a)).

No caso de baixa concentração de estireno ou de alto teor de microgel, os microgéis são mais empacotados. Eles tendem a enredar e sobrepor uns aos outros, e então as partículas individuais ou formato halter pode ser observado. A estrutura na superfície de fratura se assemelha a um floco (Figura 2.5 (c)).

Diferente dos dois casos citados acima, a Figura 2.5 (b) mostra uma estrutura com uma concentração média de microgel. Embora os microgéis tendam a se aglomerar e formar uma estrutura do tipo floco, alguns poros permanecem na estrutura já que não há microgéis suficientes para encher o espaço inteiro. O tamanho dos flocos é também menor neste caso.

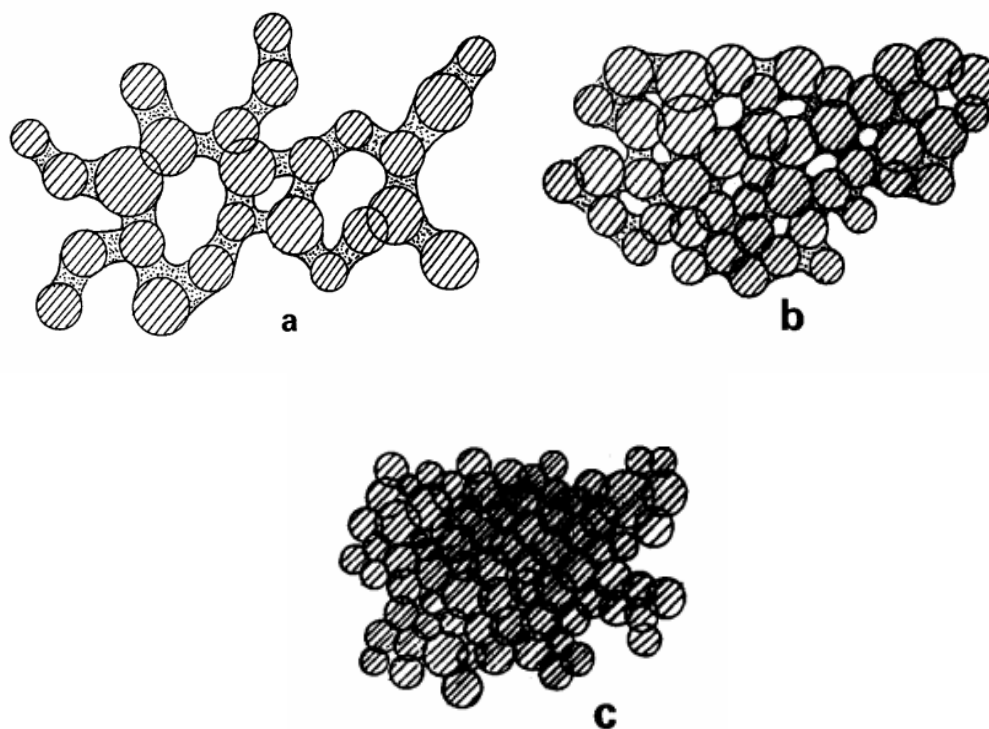


Figura 2.5: Estruturas da resina de poliéster baseadas na formação de microgel: (a) estrutura tipo coral com formato de haltere e conexão interpartícula; (b) estrutura floco e poro; e (c) estrutura tipo floco [Adaptado da referência 60].

2.4.2 Comportamento viscoelástico da rede tridimensional

Restrições moleculares reduzem as configurações disponíveis da rede tridimensional, e, portanto podem contribuir com a energia elástica e sua dependência da deformação. Estudos prévios mostram que o aumento da densidade de ligação cruzada está associado com o aumento das restrições intermoleculares na dinâmica das junções, o que implica em um aumento da largura do espectro de relaxação [61]. Em qualquer sistema densamente empacotado, as movimentações e configurações disponíveis de uma cadeia polimérica são governadas por restrições dinâmicas originadas das interações intermoleculares com as cadeias vizinhas e os segmentos da cadeia.

2.5 Análise dinâmico-mecânica

O módulo elástico dependente da temperatura de um material polimérico é um dos mais importantes parâmetros em análises estruturais e de projeto, especialmente para aquelas baseadas em rigidez. Portanto, a variação do módulo com a temperatura é um parâmetro importante a ser determinado usando métodos de medida confiáveis. Ensaio mecânicos são frequentemente realizados em diferentes temperaturas para determinar as propriedades temperaturas-dependentes, porém tais aproximações, embora confiáveis e exatas, são muito caras tanto em consumo de material como tempo, e frequentemente limitadas a temperaturas selecionáveis [62].

A análise dinâmico-mecânica é uma técnica muito versátil que possibilita um sistema de ensaios convenientes e sensível para uma determinação rápida das propriedades termomecânicas dos polímeros e compósitos em função da frequência, temperatura ou tempo, utilizando uma pequena quantidade de material. Medidas utilizando o DMA podem ser conduzidas tanto aplicando um pequeno deslocamento oscilatório para medir a força resultante ou aplicando uma carga periódica para medir a deformação resultante ou ainda aplicando uma carga constante (ou deslocamento) para obter dados de fluência (relaxação). Normalmente, DMA pode também permitir uma rampa de carregamento que é similar à

oferecida por uma máquina de ensaios mecânicos. Propriedades como temperatura de transição vítrea (T_g), coeficiente de expansão térmica e, mais frequentemente, propriedades viscoelásticas podem ser obtidas. Convencionalmente, DMA mede o módulo elástico (armazenamento), módulo de perda e o fator de amortecimento (razão entre o módulo de perda e o de armazenamento). Dependendo do carregamento, o módulo obtido pode ser de cisalhamento, tração ou flexão. Embora os valores de T_g medidos por DMA sejam bastante reproduzíveis, os valores absolutos do módulo elástico são conhecidos por mostrar grandes discrepâncias entre amostras e diferentes *clamps* com somente pequenas mudanças nas condições experimentais. Particularmente, o módulo elástico medido por DMA não ajusta bem com o obtido pelos ensaios mecânicos, embora a princípio eles deveriam ser os mesmos. Além disso, para medidas de DMA, além dos erros sistemáticos devido ao design do instrumento, compliança e avaliação dos dados medidos, o módulo também é influenciado pela razão *span*-espessura, *drive amplitude*, alinhamento da amostra, *clamps* e tensão de contato. Na maioria dos casos, o módulo elástico medido por DMA pode ser utilizado somente para controle de qualidade, pesquisa e desenvolvimento e para estabelecer condições ótimas de controle [69].

De acordo com Deng [62], o módulo de armazenamento varia com os parâmetros de carregamento, diminuindo a reprodutibilidade e a repetibilidade. Também, uma vez que os dados dos testes mecânicos à temperatura ambiente são normalmente confiáveis ou também podem ser facilmente obtidos experimentalmente, correções podem ser feitas baseadas somente nos dados de ensaios mecânico disponíveis. O modo flexão em três pontos pode ser a melhor opção, pois elimina os efeitos do dispositivo. Ainda, de acordo com o autor, o ensaio de DMA trabalha da mesma maneira que uma máquina de ensaio, com diferenças na escala de carregamento, faixa de deformação e tamanho da amostra. Portanto, pode ser considerada uma máquina de ensaios em miniatura. No entanto, para uma máquina de ensaios universal, a rigidez do quadro de carregamento (garras) e o dispositivo bem como as dimensões das garras são muito maiores do que as amostras a serem medidas. Estes fatores garantem que a máquina de ensaios universal seja muito mais rígida que o material de teste, então a influência da compliança do equipamento no teste é negligenciável.

A análise dinâmico-mecânica (DMA) apresenta o módulo como função do tempo e/ou temperatura, podendo ser medido em ambas as funções desde que a outra seja

mantida constante [70]. Também, tem como um dos objetivos principais correlacionar propriedades macroscópicas, tais como propriedades mecânicas, com as relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares [12].

Segundo Lee-Sullivan [65] um dos fatores mais importantes para garantir repetibilidade no módulo de armazenamento é o alinhamento da amostra porque quando isto ocorre, o equilíbrio acontece de maneira mais rápida, mantendo um valor constante no módulo, evitando o deslizamento da amostra. Também menores desvios padrões foram obtidos com amplitude de oscilação de 100 μm e razões *span-thickness* maior que 17 se tornam muito sensíveis a mudanças de amplitude. Se consegue maior repetibilidade no tan delta que no módulo de armazenamento. Algumas dicas como pré-tensionar a amostra antes de realizar o ensaio (para evitar deslizamento) e utilizar um grande *span* (minimizar tensão de cisalhamento e compressão nos pontos de carregamento). A tensão de contato é negligenciável quando a força aplicada é próxima do limite Máximo e a compliança do equipamento afeta a rigidez em carregamento estáticos maiores que 4 N [66].

2.5.1 Análise dinâmico-mecânica de compósitos termorrígidos

Embora o uso de polímeros reforçados com fibras vegetais esteja crescendo continuamente, certos aspectos de seu comportamento ainda não são totalmente compreendidos. Um exemplo é sua viscoelasticidade, viscoplasticidade ou comportamento tempo-dependente devido à fluência ou fadiga. Em se tratando de compósitos reforçados com apenas um tipo de fibra existem alguns fatores que influenciam o *damping* do material [36]:

1. A natureza viscoelástica da matriz e da fibra;
2. O *damping* termoelástico;
3. A fricção de Coulomb devido ao deslizamento entre regiões da fibra-matriz;
4. Dissipação de energia ocorrendo nas delaminações ou fissuras.

Existem alguns estudos na literatura focados em análise dinâmico-mecânica de compósitos contendo fibras naturais [67-70]. Por exemplo, de Paiva et al. [67] estudaram o comportamento dinâmico-mecânico de fibras de sisal modificadas e não modificadas como reforço em compósitos com matriz fenólica e lignocelulósica. Os autores notaram um aumento na adesão interfacial fibra/matriz quando fibras mercerizadas e esterificadas foram utilizadas em comparação às fibras tratadas com ar ionizado. Uma maior interação fibra/matriz foi verificada quando a matriz lignocelulósica foi utilizada, deslocando a temperatura de transição vítrea para maiores valores em comparação com a matriz fenólica não-reforçada. Há também poucos estudos focando na análise dinâmico-mecânica de compósitos híbridos contendo fibras naturais [8, 70-72]. Por exemplo, Idicula et al. [73] estudaram compósitos de resina poliéster reforçada com fibras de banana/sisal orientadas aleatoriamente e observaram alterações nas propriedades dinâmicas com a fração volumétrica total da fibra e a fração volumétrica relativa entre as fibras.

2.6 Fragilidade dinâmica

Perto da região de transição vítrea, o tempo de relaxação (viscosidade) se torna muito dependente da temperatura. Alguns materiais exibem um comportamento descrito pela equação de Arrhenius, enquanto outros exibem uma diminuição muito mais pronunciada da viscosidade perto da temperatura de transição vítrea que é representada pela equação de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) – Equação (17). O entendimento desta diminuição significativa do processo de relaxação é um dos principais desafios da física dos materiais vítreos [74].

$$\tau = A \exp\left(\frac{B}{T - T_k}\right) \quad (17)$$

Onde A e B são constantes independentes da temperatura. A constante B , que está relacionada com a relaxação estrutural, é obtida quando o excesso de entropia por relaxação

molecular alcança o estado de equilíbrio termodinâmico [75]. Por outro lado, a constante A está relacionada com o tempo necessário para mover uma molécula em um espaço livre [76].

Angell propôs uma classificação (inicialmente para líquidos) em uma escala definida como forte (e.g. rígidos sistemas de redes tridimensionais) e frágil (e.g. materiais poliméricos de cadeia linear) [77]. No primeiro, o tempo de relaxação possui um comportamento baseado em Arrhenius, enquanto que os materiais frágeis mostram desvios de Arrhenius com variações mais abruptas do tempo de relaxação vs T_g/T . Os valores de fragilidade (m) presentes na literatura exibem valores na faixa de 16 – 250, de materiais fortes para fracos, respectivamente [78].

Polímeros fortes dinamicamente tendem a formar ligações intermoleculares fortes e diretas, exibindo comportamento de Arrhenius com uma energia de ativação constante em uma faixa de temperatura experimental. Por outro lado, polímeros frágeis tendem a formar ligações intermoleculares não-direcionais fracas exibindo um comportamento de VFT (Vogel-Fucher-Tammann). A energia de ativação associada com os tempos de relaxação aumenta abruptamente com o decréscimo da temperatura. Além disso, polímeros fortes relaxam em decorrência de uma maior cooperação, o que não ocorre com polímeros frágeis. Também pode-se dizer que a força está associada às propriedades dinâmicas em altas temperaturas e a fragilidade às propriedades dinâmicas em baixas temperaturas.

Assim como existe uma medida direta e simples entre a termodinâmica (entropia-força) e a dinâmica (energia de ativação-fragilidade) através do modelo de Adam-Gibbs, há uma correlação similar entre a fragilidade e a não-exponencialidade da relaxação. Uma observação importante é que, independentemente se o material é frágil ou forte dinamicamente, o valor do tempo de relaxação na T_g tende a ser constante, mesmo com variações da temperatura de transição vítrea que depende da estrutura do material polimérico [79].

Deste modo, as equações podem ser modificadas utilizando parâmetros provenientes de outras equações. Por exemplo, C_2 da equação de WLF $\log_{10} a_t = (-C_1 (T-T_0)/C_2 + T - T_0)$ é uma medida da “força” do material quase tão diretamente quanto o parâmetro D da equação $\tau = \tau_0 \exp [D T_{ref} / (T - T_{ref})]$. Similarmente, polímeros contendo altos valores de C_2 tendem a ser mais frágeis dinamicamente. Assim, a fragilidade Angell (m) pode ser obtida de acordo com os parâmetros de VFT utilizando a Equação (18):

$$m = \frac{B/T_g}{\ln 10} \cdot \left(1 - \frac{T_k}{T_g}\right)^{-2} \quad (18)$$

onde m é a fragilidade dinâmica, T_g é a temperatura de transição vítrea e T_k é a temperatura Kauzmann.

A dependência da temperatura com o tempo de relaxação para diferentes amostras foram calculadas e obtidas por Saiter [77]. Teoricamente, os valores de C_1 são 16 para medidas de tempo de relaxação e 17 para medidas referentes à viscosidade [76]. Ainda, Rault [80] menciona que estes valores (das constantes) são obtidos na frequência de 10^{-2} Hz para a maioria dos polímeros amorfos. Uma interpretação destes valores pode ser dada em termos da fração de volume livre que é aproximadamente constante na T_g . Entretanto, a universalidade das constantes C_1 (e portanto B) e C_2 é somente aproximada, a definição de volume livre não é isenta de críticas e também não há explicação sobre o domínio da aplicação destas leis. Em polímeros, sabe-se que as relações acima não se aplicam acima de $T_g + 100$ °C [81].

2.7 Materiais vítreos e a transição vítrea

Sólidos vítreos formam uma importante classe de material do estado sólido, sendo um destes membros, a sílica, indispensável para a tecnologia de comunicação dos dias presentes enquanto outros, conhecidos como “plásticos”, dominam a cena dos materiais de engenharia. Apesar da importância dos sólidos vítreos, a descrição de como a rigidez é adquirida por uma montagem aleatória de moléculas durante o resfriamento é incompleta. Como resultado, a transição vítrea é largamente difundida como um dos problemas não-resolvidos da física da matéria condensada [82,83].

Um vidro (*glass*) pode ser caracterizado como um sólido monolítico não-cristalino, embora frequentemente algumas qualificações adicionais restritivas, como a habilidade de exibir a transição vítrea, são apresentadas [82, 83].

Glass é popularmente pensado como um produto sólido de um resfriamento de um líquido não-cristalizante. Porém ainda não se sabe com clareza. Para muitos físicos nem mesmo o estado líquido poderia estar envolvido. O termo transição vítrea tem se tornado generalizado para cobrir qualquer sistema que passa de um estado de equilíbrio interno para um no qual as movimentações de partículas são tão lentas que um estado independente do tempo não pode mais ser alcançado. Conseqüentemente, o fenômeno de interesse geral é a “quebra de ergodicidade” (i.e. quebra do equilíbrio), e o desafio é encontrar as ferramentas comuns entre os muitos exemplos deste fenômeno [82, 83].

Do ponto de vista prático, a transição vítrea é uma propriedade chave que corresponde a uma faixa de temperatura acima da qual há um “amolecimento” catastrófico do material. Para polímeros amorfos em geral, e, portanto termorrígidos, podemos considerar que a temperatura de transição vítrea, T_g , está relacionada com a temperatura de deflexão térmica convencional (HDT) (normalmente, HDT é 10-15 °C abaixo da T_g dependendo da tensão aplicada e do critério selecionado para definir a T_g) [82, 83].

A transição vítrea é normalmente caracterizada como uma transição termodinâmica de segunda ordem. Ela corresponde a uma descontinuidade na primeira derivada de uma função termodinâmica como entalpia (dH/dT) ou volume (dV/dT) (uma transição termodinâmica de primeira ordem, como fusão, envolve descontinuidade de uma função termodinâmica (como H ou V). No entanto, T_g não pode ser considerada como uma transição termodinâmica verdadeira, pois o estado vítreo está fora de equilíbrio, mas pode ser considerada a superfície de contorno em um espaço tridimensional definido por temperatura, tempo e tensões, separando os domínios vítreo e elastomérico (ou líquido) [82, 83].

Algumas importantes diferenças qualitativas e quantitativas entre os estados vítreo e elastomérico estão listadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Diferenças qualitativas e quantitativas entre os estados vítreo e elastomérico [Adaptado da referência 84].

Propriedade	Vítreo	Elastomérico
Equilíbrio termodinâmico	Não	Sim
Mobilidade molecular	Local	Cooperativo
Influência da densidade de ligações cruzadas nas propriedades	Baixo	Alto
Efeito da temperatura nas propriedades	Arrhenius	WLF
Energia de ativação aparente (kJ. mol ⁻¹)	≤ 150	≥ 500
Coefficiente de expansão (K ⁻¹)	$1.5 \times 10^{-4} - 3.5 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4} - 8 \times 10^{-4}$
Capacidade calorífica (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	1-1.6	1.6-2.2
Módulo de Young (GPa)	1-5	$10^{-3} - 10^{-1}$
Coefficiente de Poisson	0.30-0.46	0.49-0.50

A maioria das propriedades físicas do polímero (capacidade calorífica, coeficiente de expansão térmica, módulo de armazenamento, permeabilidade a gás, índice de refração, etc.) promove uma variação do perfil de descontinuidade da transição vítrea. Os métodos mais comuns para determinar T_g são calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termodinâmica (TMA) e análise dinâmico-mecânica. Mas outras técnicas também podem ser empregadas, tais como medidas de permissividade dielétrica complexa em função da temperatura. O formato da variação das propriedades correspondentes está apresentado na Figura 2.6 abaixo:

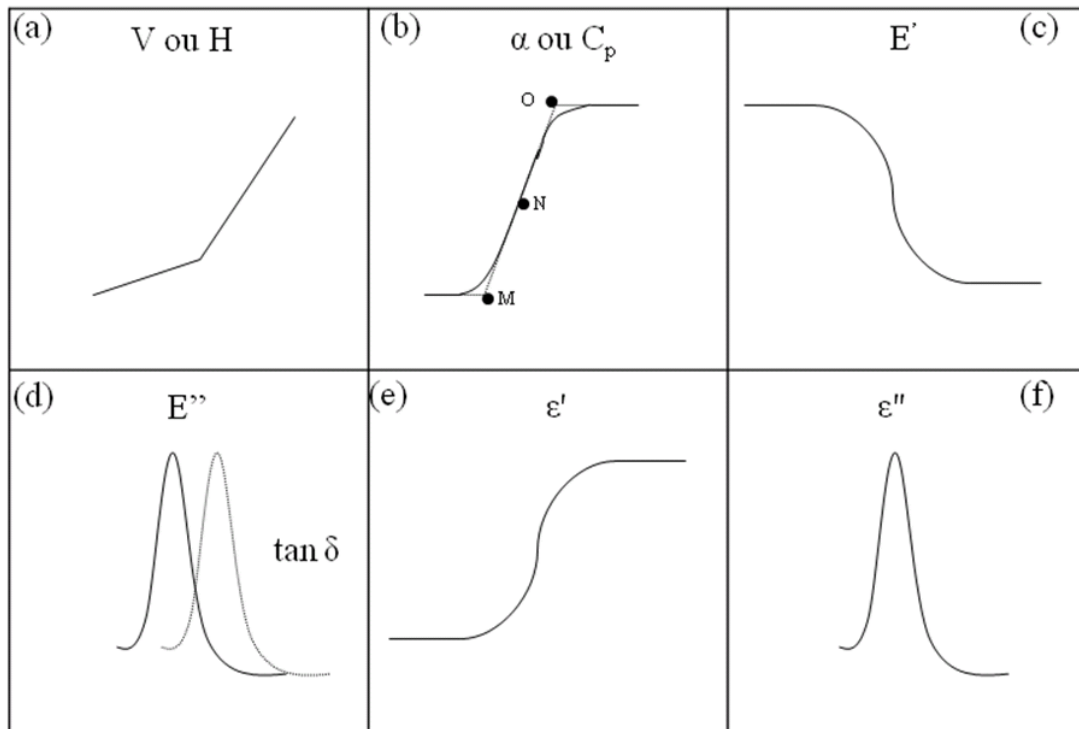


Figura 2.6: Variação das propriedades físicas vs temperatura, usados para determinar a transição vítrea: (a) volume (V) ou entalpia (H); (b) coeficiente de expansão térmica (α) ou capacidade calorífica (C_p); (c) módulo de armazenamento (E'); (d) módulo de perda (E'') e fator de amortecimento ($\tan \delta$); (e) parte real da permissividade complexa dielétrica (ϵ'); (f) parte imaginária da permissividade complexa dielétrica (ϵ'') [Adaptado da referência 84].

A partir da Figura 2.6, pode-se concluir que a vitrificação (quando resfriado) ou devitrificação (quando aquecido) atua em uma faixa de temperatura, tornando-se necessário indicar como a T_g foi obtida. Por exemplo: A Figura 2.6(b) representa uma determinação típica da T_g de um termograma de DSC. T_g pode ser definida como um valor de início da mudança da linha base com o aumento da temperatura a uma taxa de aquecimento constante (ponto M), ou na temperatura correspondente à metade da linha base (ponto N) ou no final da mudança (ponto O). A definição é arbitrária, porém deve sempre ser mencionada explicitamente. Início e meio são os mais frequentemente utilizados [84].

Outro fator importante relacionado com a determinação da T_g é que o valor experimental depende da taxa de variação da temperatura. Mais importante ainda é a maneira

na qual a determinação da T_g é realizada; seja por aquecimento ou resfriamento. Como o *glass* é intrinsecamente um estado de não-equilíbrio da matéria, suas propriedades físicas são dependentes do tempo. Então, em uma taxa de aquecimento qualquer não há uma definição inequívoca do material de largada e, rigorosamente falando, o valor da T_g pode exibir uma dependência não somente da taxa de aquecimento, mas também da história tempo-temperatura do material [84].

No caso de polímeros termorrígidos, as propriedades físicas no estado elastomérico variam continuamente devido à reação de polimerização. Somente quando um grau de conversão completo é alcançado, o estado de equilíbrio pode ser obtido. Então, a transição vítrea de polímeros termorrígidos parcialmente reagidos é obtida utilizando testes de aquecimento. Uma possível maneira de fazer a determinação experimental independente do estado inicial do material é “zerar” a história térmica/tempo por aquecimento a uma temperatura além da T_g , resfriamento rápido em uma taxa constante até a temperatura inicial e nova análise [84].

As mudanças de capacidade calorífica e o coeficiente de expansão térmica na transição vítrea diminuem com a densidade de ligações cruzadas. Então, a determinação experimental da T_g por DSC ou TMA podem não ser possíveis para termorrígidos altamente reticulados, devido à falta de sensibilidade adequada. DMTA é particularmente útil para determinar a T_g de compósitos contendo uma baixa fração volumétrica de polímero termorrígido. De um ponto de vista mais fundamental, o fenômeno de transição vítrea pode ser explicado utilizando diferentes tipos de modelos físicos, como mostrado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Tipos de modelos físicos e seus domínios científicos.

Aproximação física da transição vítrea	Domínio científico	Autor principal
Volume livre	Termodinâmica convencional	Fox et al (1955)
Entropia configuracional	Termodinâmica estatística	Di Marzio (1964)
Modelo de acoplamento	Dinâmica molecular	Ngai et al. (1986)

A aproximação mais popular é baseada na variação da fração de volume livre e entropia configuracional com a temperatura. Ambos os parâmetros estão “congelados” na T_g e se tornam zero em uma temperatura extrapolada T_∞ . Ambas teorias predizem que o material deve obedecer ao princípio de equivalência tempo-temperatura equivalente ao expresso pela equação de WLF, porém diferem em algumas predições quantitativas [84].

Capítulo 3

Correlation of the thermal stability and the decomposition kinetics of six different vegetal fibers

Artigo publicado no periódico: *Cellulose*, v. 21, p.177 -188, 2014.

Correlation of the thermal stability and the decomposition kinetics of six different vegetal fibers

Heitor L. Ornaghi Jr.^{1,2}, Matheus Poletto^{1,2}, Ademir J. Zattera², Sandro C. Amico¹

¹PPGEM, Federal University of Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500.
91501-970 Porto Alegre/RS, Brazil.

ornaghjr.heitor@yahoo.com; matheus.poletto@hotmail.com; amico@ufrgs.br

²Postgraduate Program in Processing and Engineering (PGEPROTEC), University of
Caxias do Sul, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130. 95070-560 Caxias do Sul/RS, Brazil.

ajzattera@terra.com.br

Abstract

The thermal degradation behavior of six different vegetal fibers was studied using thermogravimetry under nitrogen atmosphere at four different heating rates (5, 10, 20 and 40 °C.min⁻¹). The degradation models Kissinger, Friedman and Flynn-Wall-Ozawa methods were used to determine the apparent activation energy and the frequency factor of these fibers. Furthermore, the solid state degradation mechanisms were determined using Criado's method. Additionally, X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy were analyzed to corroborate the obtained results. The results indicated that the apparent calculated activation energies can be more closely related to the exponential dependence of the rate of heterogeneous reactions than to the, necessary "energy", which is commonly used. The Criado's master curves indicated two different degradation mechanisms for the fibers: diffusion followed by random nucleation. The results also indicated that the crystallinity index as calculated by X-ray diffraction and determined by FTIR does not necessarily represent higher thermal stability as noted by the TGA curves. The thermal behavior and the degradation mechanism did not show to be influenced by the lignocellulosic components of the fibers, exception for buriti and sisal. This behavior was attributed to higher extractive content.

Keywords: Natural fibers; decomposition kinetics; crystallinity; thermal stability

3.1. Introduction

Lignocellulosic fibers such as curaua (Borsoi et al. 2012; Ornaghi Jr. et al. 2011) ramie (Romanzini et al. 2012), jute (Alves et al. 2010), kenaf (Chin and Yousif 2009), buriti (Santos et al. 2010) and sisal (Ornaghi Jr. et al. 2010) have the potential to replace, at least partially, glass as reinforcement for composites (Sgriccia et al. 2008, Almeida et al. 2012). This is due to some attractive properties, such as reduced tool wear, low cost and environmental friendliness (Ornaghi Jr. et al. 2010).

Because natural fibers are covered with pectin and waxy substances, the hydroxyl groups that could interact with the matrix of polar thermosetting polymers are hidden. On the other hand, in non-polar thermoplastic matrices, adhesion is achieved mostly by mechanical interlocking (Mwaikambo and Ansell 2002).

Table 3.1 shows composition of the fibers used in this study as well their mechanical and physical properties.

Table 3.1: Chemical composition and mechanical and physical properties of the fibers used in this study obtained from literature [Adapted from (Mwaikambo et al. 2002), (Faruk et al. 2012), (Li et. al. 2007), (Bledzki et al. 1999), (Cordeiro et al. 2011), (Khalil et al. 2012), (Zah et al. 2007), (Satyanarayana et al., 2007), (Jawaid et al. 2012), (Xanthos & Clemons 2010), (Ku et al. 2011)].

Fiber	Species	Origin	Cellulose (wt%)	Hemicellulose (wt%)	Lignin (wt%)	Pectin	Humidity content	Waxes (wt%)	extractives
Kenaf	Hibiscus cannabinus	stem	31-72	20.3-23	9-19	3-5	-	-	2-5
Jute	Corchorus capsularis	stem	45-71	13.6-21	12-26	0.2-10	12.5-13.7	0.5	2
Buriti	Mauritia flexuosa	-	-	-	-	-	-	-	-
Sisal	Agave sisilana	leaf	65-67	12	9.9	2-10	1.2	0.3-2	0.8-2
Ramie	Boehmeria nivea	stem	68.6-91	5-16.7	0.6-0.7	1.9-2	7.5-17	0.3	6
Curaua	Ananas erectifolius	leaf	71-74	9.9-21	7.5-11	-	-	0.79-0.9	2.5-2.8

Fiber	Density (g.cm-3)	Young's modulus (GPa)	Specific strength (MPa/g.cm-3)	Water absorption (%)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
Kenaf	1.45	53	-	-	930	1.6
Jute	1.3-1.46	10-30	280 – 610	12	393-800	1.5-1.8
Buriti	-	-	-	-	-	-
Sisal	1.33-1.5	9.0 – 38	320 – 530	11	400-700	2.0-14
Ramie	1.5	24.5-128	270 – 620	12 – 17	220-938	2.0-3.8
Curaua	1.4	11.8	360 – 820	-	500 – 1150	3.7-4.3

These properties are mainly influenced by composition, mainly cellulose, hemicellulose and lignin (Órfão et al. 1999; Jiang et al. 2010; Teng and Wei 1998). As an example, higher tensile strength is obtained for fibers that contain more crystalline cellulose (John and Thomas 2008). Hemicellulose is responsible for most of the thermal degradation behavior (Beg and Pickering 2008) and the moisture content (Methacanos et al. 2010). As another example, fibers containing high hemicellulose content should absorb more moisture and degrade at lower temperatures. Thus, the degradation characteristics of natural fibers may be estimated (at least as a first guess) based on their chemical composition.

Knowledge of the degradation process of vegetal fibers allows the prediction of the temperature range that they can be used. Wu (Wu et al. 2013) studied an isoconversional method to model the rice straw degradation process below 265 °C. Above this temperature, the model did not fit well due to predegradation during instrument setting period.

Many techniques can be employed to characterize fiber structure such as X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). Some methods such as the Friedman, FWO and Kissinger can be applied to describe the kinetics of the degradation reaction (Poletto et al. 2011; Yao et al. 2008; Badía et al. 2010). In addition, the method proposed by Criado (Tiptipakorn et al. 2007) may be used to determine the solid state degradation mechanism. Even though the use of such methods is well-established in the literature, the mechanisms that govern these degradation processes are still not fully understood. Also, the integral procedure decomposition temperature (IPDT) as first formulated by Doyle (Doyle, 1961) and the apparent activation energy as currently employed are not completely analogous according to the XRD and FTIR results obtained. On this context, the motivation of this study is to correlate the content of the main lignocellulosic fiber components with the fiber thermal behavior and the kinetics decomposition mechanism. Also, to try to establish correlations among the different techniques used and the thermal degradation behavior.

3.2. Experimental

3.2.1. *Materials*

The fibers used in this study were: kenaf, jute, sisal, curaua, ramie and buriti. Kenaf, jute and sisal fibers were supplied by Tapetes São Carlos Technology (from São Carlos, SP, Brazil) as sheets. Curaua fiber was obtained from CEAPAC (support center for community action projects) in Santarem/PA, Brazil. Ramie roving was purchased from Sisalsul Fibras Naturais (São Paulo, SP, Brazil), and buriti fiber was obtained from Sisalsul Fibras Naturais (Caxias do Sul, RS, Brazil).

3.2.2 *Characterization*

3.2.2.1 *X-ray diffraction (XRD)*

X-ray diffractograms were collected using a sample holder mounted on a Shimadzu diffractometer (XRD-6000) with monochromatic $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$). The generator was utilized at 40 kV and 30 mA, and the intensities were measured in the range of $5 < 2\theta < 30^\circ$, typically with scan steps of 0.05° at 2 s/step ($1.5^\circ \text{ min}^{-1}$).

3.2.2.2 *Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy*

Fourier transform infrared (FTIR-Nicolet IS10-Thermo Scientific) spectroscopy analysis was carried out using 32 scans, in the range of 4000 cm^{-1} to 400 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1} using KBr pellets (5 mg of sample for 100 mg of KBr). Three different measurements were evaluated and the average value was considered.

3.2.2.3 *Thermogravimetric analysis (TGA)*

Thermogravimetric analysis was performed using a TA instrument model TGA-50 Shimadzu under a N_2 atmosphere. The analyses (approx. 10 mg samples) were conducted from 25 to 900°C at four different heating rates ($5, 10, 20$ and $40^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

3.2.2.3.1 Kinetic Study

The degree of conversion α , was calculated using $\alpha = (m_o - m) / (m_o - m_\infty)$, where m is the actual weight at time t (or at temperature T), m_o is the initial weight, and m_∞ is the weight at the end of the isothermal or non-isothermal experiments. Consequently, the rate of degradation da/dt , depends on the temperature and the weight of sample, as shown by Equation (1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

where $k(T)$ is the rate constant, and $f(\alpha)$ is a function of the conversion. The equation above is the fundamental rate equation used in all kinetic studies (Yao et al. 2008), if $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$ and $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, where A represents the pre-exponential (frequency) factor, E_a is the activation energy, R is the gas constant ($8.314 \text{ J.Kmol}^{-1}$), T is the absolute temperature, and n is the reaction order.

Combination of Equation (1) with the term described above gives

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E / RT) f(\alpha) \quad (2)$$

For a dynamic TGA process, introduction of the heating rate, $\beta = dT/dt$, into Equation (2), yields:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (A / \beta) \exp(-E / RT) f(\alpha) \quad (3)$$

Equations 2 and 3 are the fundamental expressions of the analytical methods used to calculate the kinetic parameters based on TGA data. In this work, three different kinetic methods were used for the calculation of the apparent activation energy and the frequency factor. The first method was the integral isoconversional Flynn-Wall-Ozawa method (Equation 4):

$$\log \beta = \log(AE_a / Rg(\alpha)) - 2.315 - 0.4567 E_a / RT \quad (4)$$

where the slope of the curve, represented by $(-E_a/R)$, is determined by plotting $\log \beta$ against $1/T$ at any given conversion rate.

The second method was the isoconversional Friedman's method (Equation 5), which lead to $(-E_a/R)$ for a given value of α by plotting $\ln(d\alpha/dt)$ against $1/T$.

$$\ln(d\alpha / dt) = \ln[Af(\alpha)] - E_a / RT \quad (5)$$

The third method was the Kissinger's method, shown in Equation 6. For that, $\ln(\beta/T_m^2)$ was plotted against $1/T_m$ for a series of experiments at different heating rates with the peak temperature, T_m , obtained from DTG curve.

$$\ln(\beta/T_m^2) = \ln(AR/E_a) + (1/T_m)(-E_a/R) \quad (6)$$

3.2.2.3.2 Degradation reaction mechanism

The degradation reaction mechanism was studied using the Criado method (Criado et al. 1989), defined by $Z(\alpha)$ (Equation 7):

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} e^{\frac{E_a}{RT}} P(\chi) \quad (7)$$

where $P(x)$ is a rotational expression (using the fourth rational expression) (Poletto et al. 2011). By comparing the curves obtained with this equation with theoretical curves

calculated according to Equation (8), the type of mechanism involved in the thermal degradation can be identified.

$$Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha) \quad (8)$$

The algebraic expressions for $f(\alpha)$ and $g(\alpha)$ are the most commonly used mechanisms of solid-state processes, being easily found in literature (Poletto et al. 2011; Criado et al. 1989).

3.3. Results and Discussion

3.3.1. X-ray diffraction (XRD)

There are two naturally occurring types of cellulose: cellulose I_α and I_β . Only the I_β crystalline plane was considered in this analysis because it is found in higher plants, whereas I_α is rather rare and found in bacterial and alga celluloses (Poletto et al. 2011; Kim et al. 2010). Cellulose I_β consists of parallel chains forming hydrogen-bonded sheets that stack with an alternating shear parallel to the axis of the chain stabilized by van der Waals interactions (Kim et al. 2010).

The crystalline index of the fibers was calculated from Figure 3.1. The peaks shown refer to the following crystalline planes: peak 1 (1-10), peak 2 (110), peak 3 (200) and peak 4 (004). It is important to mention that the contribution of the (004) peak is almost irrelevant in comparison with the other three (French 2013a). The crystalline planes refer to the I_β – monoclinic crystalline form, and the (1-10) and (110) peaks are most likely overlapping (Hult et al. 2003) for higher plant cellulose such as curaua and cotton (French and Santiago Cintrón 2013b).

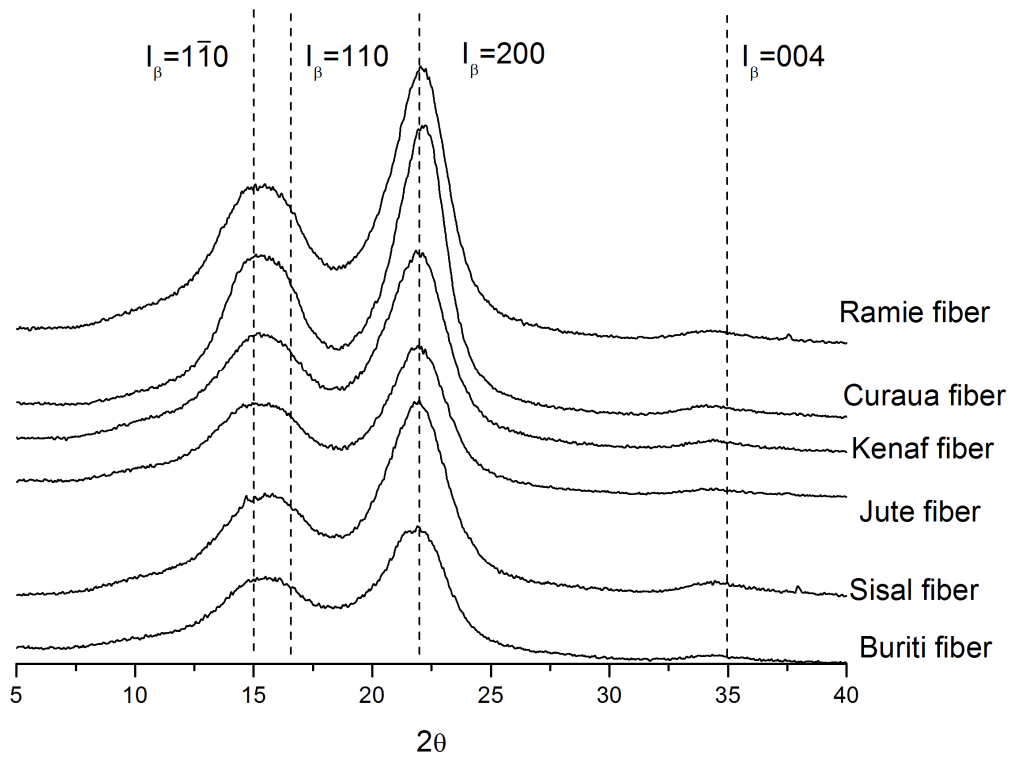


Figure 3.1: XRD diffractograms for the natural fibers studied.

As an initial evaluation, the first and the second intensity peaks can be analyzed and considered indicative of the cellulose content. It can be observed that those peaks are more pronounced for curaua than for buriti, for example, and this indicates a higher cellulose ordered form for curaua (Poletto et al. 2011). The crystallinity index of the fibers was determined by calculating Area 1 ($2\theta \approx 15$) + Area 2 ($2\theta \approx 22$) + Area 3 ($2\theta \approx 35$) and dividing them by the whole integral curve. According to this method, the order of the crystalline cellulose fraction of the fibers followed: curaua (60.92%) > ramie (55.90%) > jute (52.76%) > kenaf (50.48%) > sisal (45.20%) > buriti (44.55%). The crystallinity index can also be calculated by other methods such as that formulated by Segal which only takes into account the crystalline plane (200) intensity and the intensity of the amorphous region between the two major peaks (French and Santiago Cintrón 2013b).

In theory, higher crystallinity index means higher thermal stability (Poletto et al. 2012). Thus, according to the above results, the fibers can be divided into four distinct groups: curaua, ramie, jute/kenaf and sisal/buriti. This indicates that a coherent crystalline structure requires more energy to begin degradation due to less liable thermal regions. However, for vegetal fibers, this relationship becomes complex as a result of differences in the higher order structural form, i.e. the fibers can have similar crystallinity indexes but the crystallites are ordered differently.

3.3.2. Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy

The absorption bands for characteristic chemical groups of the lignocellulosic fiber (cellulose, hemicellulose and lignin) can be observed in Figure 3.2. The broad and intense region around 3340 cm^{-1} is characteristic of the hydroxyl groups present in cellulose, water and lignin. The peaks at 2920 and 2850 cm^{-1} (the latter is only observed for buriti fiber) are related to the C-H stretching vibration present in cellulose and hemicellulose. The band at 1238 cm^{-1} is related to the (C-O) vibrations of esters, ethers and phenolic groups and can be attributed to the presence of wax on the fiber surface (Romanzini et al. 2012).

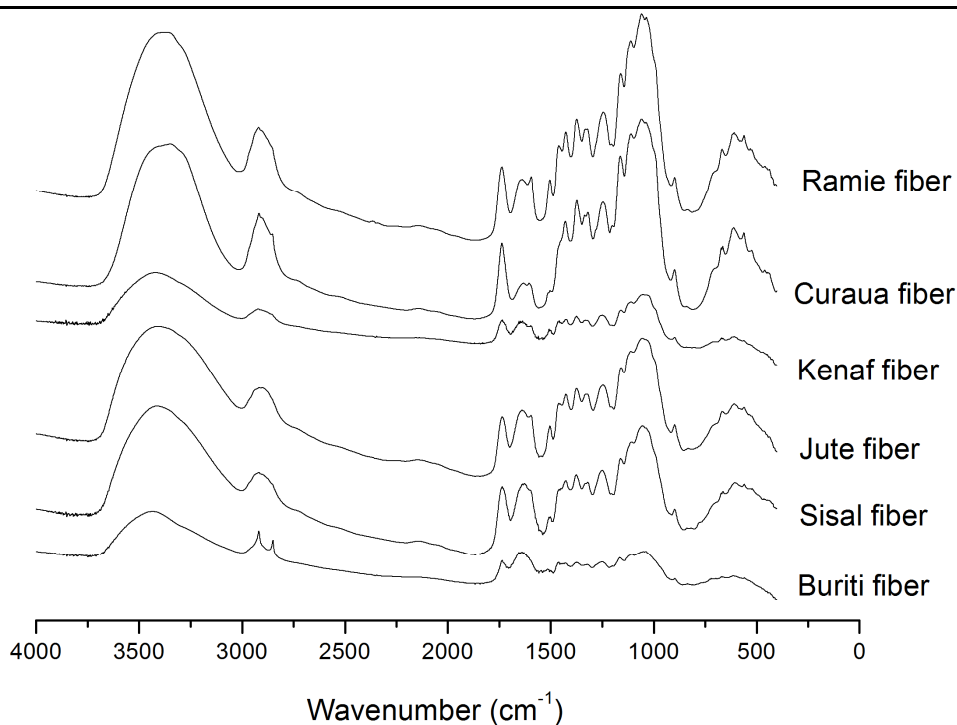


Figure 3.2: FTIR spectra for the fibers studied.

Additionally, this study determined the lateral order index (LOI) and the total crystallinity index (TCI) as proposed in a study by Carrillo (Carrillo et al. 2004). These parameters were then obtained by the 1375/2900 and 1420/893 height absorbance ratios, respectively (see Table 3.2).

Table 3.2: Determined lateral order (LOI) and total crystallinity (TCI) infrared crystallinity indexes.

Fibers	LOI (1420/893 cm⁻¹)	TCI (1375/2900 cm⁻¹)
Curaua	1.07 ± 0.01	1.30 ± 0.01
Jute	0.99 ± 0.01	1.15 ± 0.03
Kenaf	0.93 ± 0.02	1.19 ± 0.01
Ramie	1.05 ± 0.01	1.24 ± 0.01
Sisal	0.97 ± 0.03	1.15 ± 0.02
Buriti	0.78 ± 0.05	1.15 ± 0.02

The TCI and LOI followed: curaua > ramie > kenaf > jute > sisal > buriti. However, the present authors opted for analyzing the LOI parameter because evaluation of the TCI refers to the 2900 band which may also be associated with hydrocarbonate linear chain extractives. Indeed, fibers with higher extractive content can show higher values in this specific band, decreasing the calculated total crystallinity value. Besides, the 898 cm^{-1} band is associated with amorphous cellulose, so a higher intensity in this band indicates more amorphous content.

These results did not fully corroborate the previous XRD findings, even though the same trend was observed for curaua, sisal and buriti fibers. Higher LOI for a fiber can be a consequence of closer packing of cellulose chains and consequently a lower amorphous content since the amorphous phase is situated between the cellulose chains. Thus, higher TCI does not necessarily indicate higher LOI because the extractives can influence this parameter.

3.3.3. *Thermal Stability (TGA)*

The fibers can be dried (Ornaghi Jr. et al. 2010) to eliminate water and increase thermal stability. In this work, thermal stability of the fibers was analyzed after drying them at 105 °C for 1 h. Approximately 2-4% of the fiber weight was lost at approximately 100 °C for all fibers, due to release of moisture and low molecular mass compounds such as extractives (Figure 3.3). It is also observed that buriti and sisal start to degrade at relatively lower temperatures. This may be associated with the respective extractives content, since they can volatilize at relative low temperatures. Additionally, drying of the fiber increase the apparent thermal stability to approximately 250 °C for curaua, ramie, jute and kenaf. In this temperature range, degradation associated with hemicellulose, pectin and the cleavage of glycosidic linkages between cellulose and some parts of lignin may occur. The last stage is associated with α -cellulose and lignin. According to Romanzini et al. (2012), the lignin decomposes slowly throughout this temperature range. However, the most pronounced decomposition is in the third degradation stage (cellulose). And because the chemical structure of the fibers are arranged differently, they decompose at different temperatures (Reddy et al. 2009).

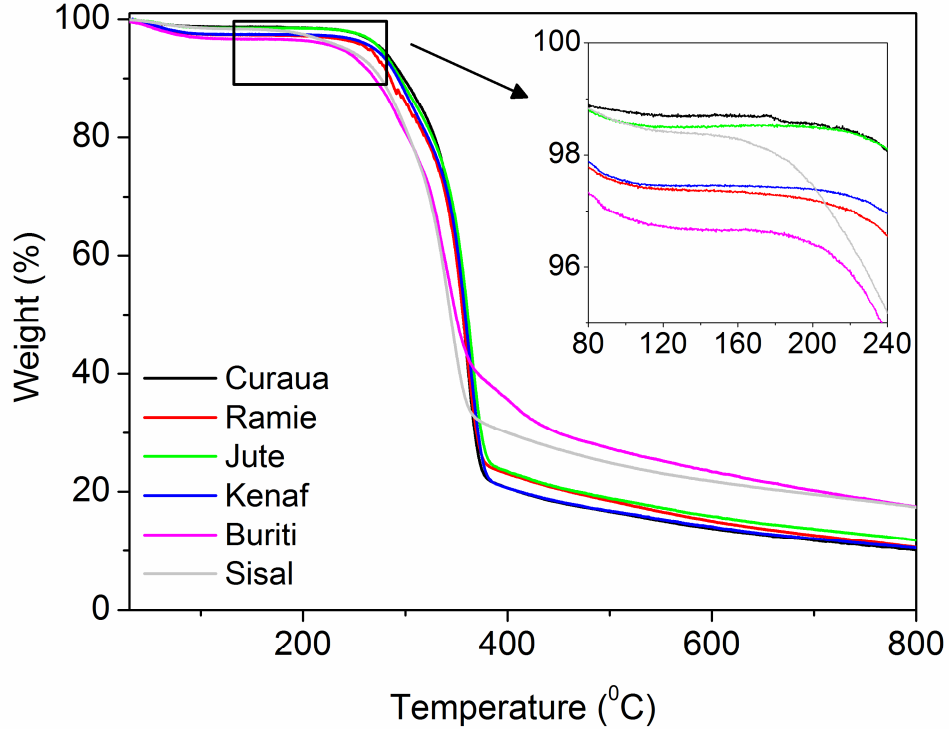


Figure 3.3: TGA curves for the fibers studied.

In the case of sisal/buriti fibers, greater degree of surface defects and impurities associated with extractives, that may degrade at low temperatures, can induce faster reaction and produce a “film” covering the reactant surface allowing the reaction to reach steady state earlier. Due to condensation energy transfer to the reactant in this zone, the decomposition proceeds more rapidly (L’vov 2001).

The thermal stability of the fibers can be predicted according to the IPDT (Doyle 1961; Chiang et al. 2007) and correlated with the volatility of the fibers, enabling estimation of their inherent thermal stability. The IPDT is calculated from:

$$\text{IPDT } (^\circ\text{C}) = A^* K^* (T_f - T_i) + T_i \tag{9}$$

$$A^* = \frac{S1+S2}{S1+S2+S3} \quad (10)$$

$$K^* = \frac{S1+S2}{S1} \quad (11)$$

where T_f and T_i are the final and initial experimental temperatures, respectively.

In theory, higher thermal stability leads to higher IPDT values. Buriti fiber (342.33 °C) showed the highest values, followed by kenaf (336.02 °C), sisal (335.36 °C), curaua (332.09 °C), jute (324.08 °C) and ramie (318.83 °C). These results did not agree with the thermal stability behavior perhaps because this parameter is more closely related to apparent activation energies than to the other parameters.

3.3.3.1. Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Figure 3.4 shows the FWO plots of $\log \beta$ versus $1/T$ for each value of α , which display excellent linear behavior for conversions up to 0.6 for all vegetal fibers. It is possible to calculate the activation energy from the slopes of the curves using: $E_a = -slope.R/0.457$. Up to the 0.6 conversion (in some cases, unsatisfactory fitting was observed in the conversion range of $\alpha = 0.7-0.8$), the fitted lines were nearly parallel.

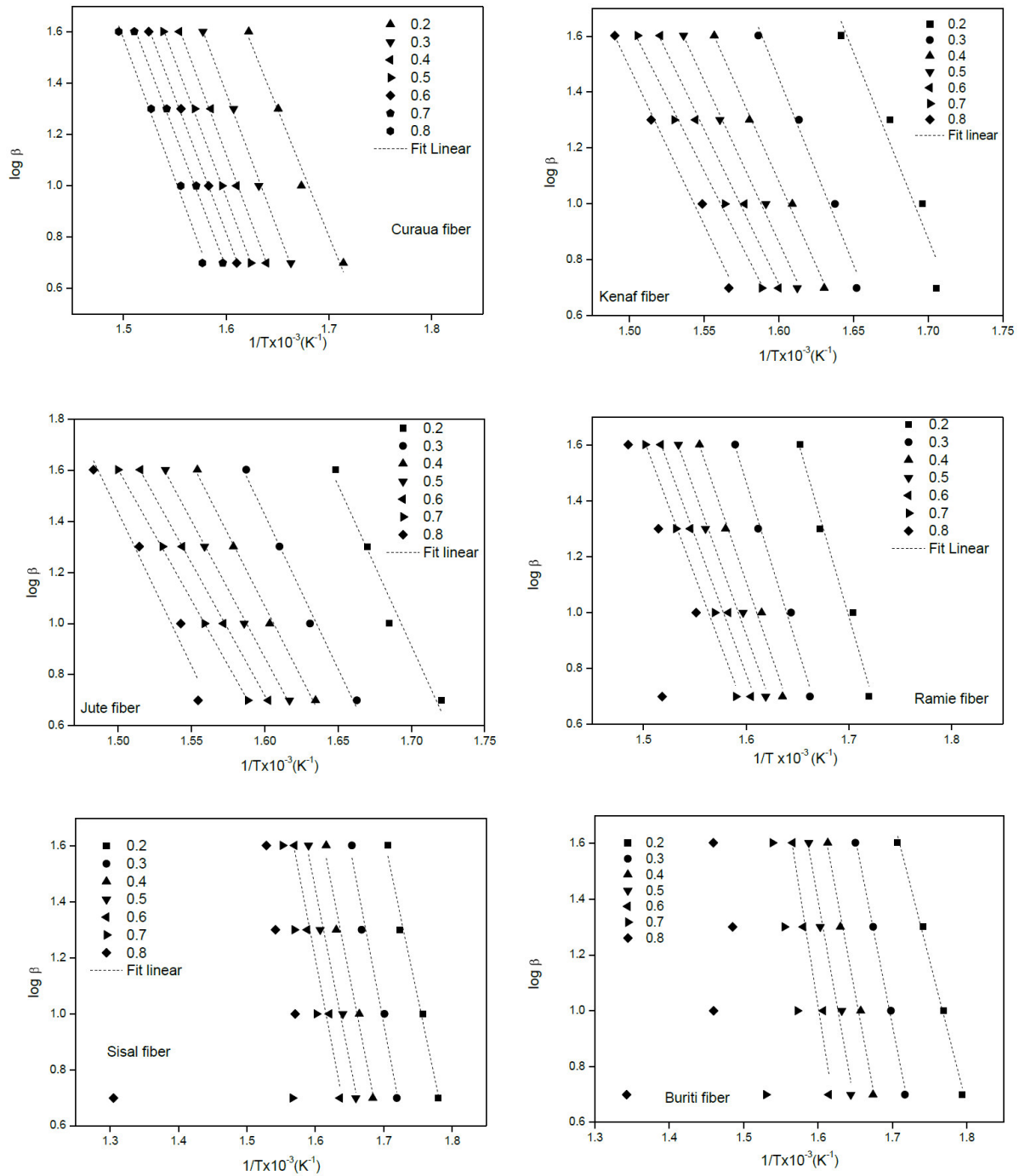


Figure 3.4: FWO plots in the 0.2-0.8 conversion range for all fibers studied.

There were similar activation energies at different conversions; suggesting a single reaction mechanism (or unified multiple reaction mechanisms). The non-linear trend obtained for up to 0.6 conversion (for some fibers) can be attributed to a change from single reaction mechanism (in the low conversion region) to another mechanism at higher conversions (normally 0.7 or higher) (Yao et al., 2008). Additionally, the conversion range of 0.7 - 0.8 may be associated with degradation occurring in a narrow and accelerated range of degradation compared to other natural fibers.

It can be noted that, comparing the curaua and buriti fibers (for example), the former has better fitted curves in the $\alpha = 0.2-0.6$ conversion range, i.e. the difference between first and second apparent activation energy values is small. This suggests that the curaua fiber has a more ordered structural form than buriti, and the degradation process is similar in all studied ranges. This more ordered structure could result from the type of packing between cellulose chains in which the linear cellulose molecules can be linked laterally by hydrogen bonds to produce linear bundles, leading to a crystalline structure (Poletto et al. 2011).

The change in reaction mechanism at higher conversion rates may be caused by complex reactions during decomposition of the main fiber components. This change adds complexity to the modeling of the fiber decomposition process. Within the 215-310 °C range of, the main thermal decomposition fraction of 60% is more meaningful for polymer composites, and the decomposition mechanism might change over the conversion range $\alpha = 0.1-0.6$. This modified model, which uses a single decomposition method for the entire process, may offer a simplified and more meaningful method for modeling thermal decomposition of natural fibers. The decomposition conversion thereafter is less meaningful for polymer composites due to the excessively high temperatures and weight loss involved (Yao et al. 2008).

According to Badía (Badía et al. 2010) a complete analysis must account for the kinetic triplet, defined as the conversion function $f(\alpha)$, the apparent activation energy (E_a) and the pre-exponential factor A . The conversion function $f(\alpha)$ was verified by the Criado method, and the apparent activation energy was based on the average ($E_{a \text{ iso}}$) of the Friedman, Flynn-Wall-Ozawa and Kissinger methods. The frequency factor A was calculated according to Jiang (Jiang et al. 2010) and was obtained by the mean among 4 heating rates for each kinetic

method. According to the author, this parameter is a reflection of the frequency of collisions between the reacting molecules and a higher value represents lower number of free radicals and higher number of collisions. This means that samples containing higher crystalline content should present lower frequency factor because there is less free space. However, according to Galwey (Galwey 2003), any increase in the magnitude of the frequency factor is compensated for by an appropriate increase in the activation energy. The author calls this the compensation effect, which is not supposed to have chemical significance, being inherent of the mathematical procedure used”.

According to Table 3.3, the A values are higher for buriti and sisal fiber, showing that, in principle, the reaction rate is higher for these two fibers. The same trend was observed for IPDT and E parameters. These two fibers have lower thermal stability, as can be seen in Figure 3.3. This might be associated with the extractives content, since extractives are compounds of lower molecular mass compared to cellulose and can promote ignitability of the fiber at lower temperatures as a result of their higher volatility, accelerating degradation (Poletto et al. 2012). This way, degradation of one component may accelerate degradation of the other main fiber component as a result of more collisions between molecules, which probably increase A values.

Table 3.3: Apparent activation energy media ($E_{a \text{ iso}}$) and the frequency factor (A) for the fibers studied.

Fiber	$E_{a \text{ iso}}$	$\ln A \text{ (min}^{-1}\text{)}$
Kenaf	204.48 ± 19.05	38.91 ± 5.05
Jute	193.28 ± 1.730	35.85 ± 2.65
Buriti	256.04 ± 26.27	49.05 ± 5.06
Sisal	235.10 ± 44.45	40.84 ± 3.22
Ramie	186.36 ± 15.75	34.65 ± 3.19
Curaua	193.17 ± 1.730	35.99 ± 0.33

Cellulose is known to have higher apparent activation energy than hemicellulose and lignin, due to the crystallinity of the components. However, according to Kim (Kim et al. 2010), the apparent activation energy is more closely associated with the thermal decomposition of the cellulose I_{β} than to the crystallite size. Thus, while higher crystalline size indicates higher crystallinity index, higher crystalline index does not necessarily mean higher thermal stability. The apparent activation energy is not affected by the crystallinity index or size even if the thermal degradation temperature is altered. L'vov (L'vov 2001) mentioned that the activation energy as currently calculated does not reflect the Arrhenius original hypothesis that only an 'active part' of all reactant molecules which, according to the Maxwell-Boltzmann distribution law, is an exponential function of temperature. According to the author, the kinetic parameter E as currently used refers to the apparent exponential dependence of rate on temperature. This is essentially because the activation energy must have a constant value and not an average, as currently assumed. Furthermore, the apparent activation energies obtained in this study are not in agreement with the XRD and FTIR results, which can be corroborated with the L'vov hypothesis.

3.3.3.2. Degradation reaction mechanism

Figure 3.5 shows the theoretical Criado curves obtained through algebraic expressions for this study. Determination of the $Z(\alpha)$ experimental values was done using a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, and the E_a values were obtained by applying the FWO method, being later used to calculate $Z(\alpha)$ in Equation (8).

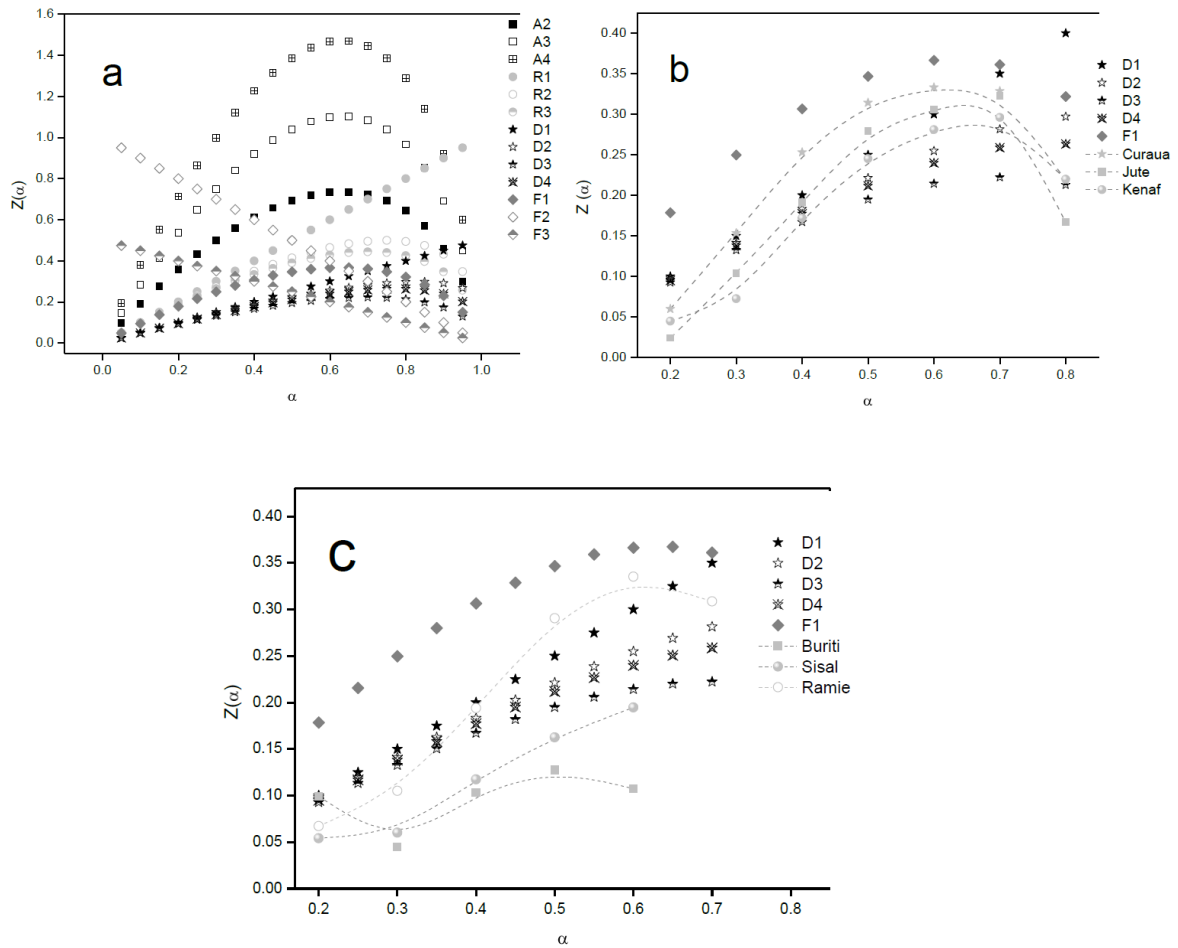


Figure 3.5: Theoretical (a) and experimental (b, c) curves of the solid state degradation mechanism for the studied fibers.

According to Figure 3.5, it can be observed that the samples follow D degradation mechanism in the beginning of the process and F1 after some conversion degree, which agrees with the observations of Yao (Yao et al. 2008). Samples containing higher crystallinity content (curaua, jute, kenaf and ramie) present similar degradation mechanisms, differently from lower crystallinity content fibers (sisal and buriti). For the fibers containing higher crystallinity content, heat transferring diffusion may be occurring across the sample until a

conversion of approximately 0.5 for jute, kenaf and ramie fibers, followed by random nucleation on individual particles thereafter. For the fibers containing lower crystallinity content, it can only occur as a diffusion mechanism. The samples containing similar crystallinity degrees can have distinct ordered types. As mentioned by Sanchez-Jiménez (Sanchez-Jiménez et al. 2009), deviations from ideal models may occur due to factors such as heterogeneous distribution of particle size, particle shapes, etc, and vegetal fibers are very heterogeneous and may not follow a single type of model, but a general trend.

3.4 Conclusions

Six different types of fibers were evaluated using TGA, XRD and FTIR techniques. XRD analysis demonstrated that the samples containing higher content of crystalline cellulose show higher intensity peaks while the other samples show less pronounced peaks, especially for the first and second peaks. The lateral order index calculated for all fibers followed a similar trend of the XRD results, meaning that there was more packing of the cellulose chains for the samples containing higher crystalline content.

The apparent activation energies calculated from the FWO, Friedman and Kissinger methods showed similar results for all studied fibers and coincided with the IPDT calculus. However, the values obtained did not correlate with the crystalline content, as previously reported in the literature.

Though the FWO method resulted in apparent activation energies, the Criado method was employed and indicated a D type degradation mechanism in the beginning of the degradation process (for a conversion ratio of up to 0.5) followed by F1 type degradation mechanism for the curaua, jute, ramie and kenaf samples. The sisal and buriti fibers followed the D degradation mechanism, but with faster degradation in comparison to the other fibers, which was attributed to the higher extractive content of buriti and sisal. For this reason, conversion in the 0.7-0.8 range does not show a parallel fit as observed for the other fibers. The results of the activation energies corroborated with the calculated frequency factor.

The XRD and FTIR results showed similar trends. However, the results of kinetic degradation did not fully agree with the previous results, which could indicate that *E* and *A* kinetic parameters have a different meaning for vegetable fibers than what is usually presented in the literature.

Finally, information of the individual main cellulosic components only was not sufficient to elucidate the thermal behavior degradation and the kinetic degradation mechanism of the studied fibers. In spite of the differences observed using the various techniques, thermal behavior becomes similar in the fall drop of the onset degradation process. Distinct behavior was observed in the main degradation process at around 100 °C – associated with water volatilization, although low molecular mass components like extractives may degrade at temperatures around 200 °C and promote a more prominent degradation of the vegetal fiber.

3.5 References

- 1- Abdul Khalil HPS, Bhat AH, IreanaYusra AF (2012) Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydr Polym* 87:963-979.
- 2- Almeida Jr. JHS, Ornaghi Jr. HL, Amico SC, Amado FDRA (2012) Study of hybrid intralaminar curaua/glass composites. *Mater Design* 42:111-117.
- 3- Alves C, Ferrão PMC, Silva AJ, Reis LG, Freitas M, Rodrigues LB, Alves DE (2010) Ecodesign of automotive components making use of natural jute fiber composites. *J Clean Prod* 18:313-327.
- 4- Badía JD, Santonja-Blasco L, Moriana R, Ribes-Greus A (2010). Thermal analysis applied to the characterization of degradation in soil of polyactide: II. On the thermal stability and thermal decomposition kinetics. *Polym Degrad Stabil* 95:2192-2199.
- 5- Bledzki AK, Gassan J (1999) Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog Polym Sci* 24:221-274.
- 6- Borsoi C, Scienza LC, Zattera AJ (2012) Characterization of composites based on recycled expanded polystyrene reinforced with curaua fibers. *J Appl Polym Sci* 128:653-659.

-
- 7- Carrillo F, Colom X, Suñol JJ, Saurina J (2004) Structural FTIR analysis and thermal characterization of lyocell and viscose-type fibres. *Eur Polym J* 40:2229-2234.
 - 8- Chiang C, Chang R, Chiu Y (2007) Thermal stability and degradation kinetics of novel organic/inorganic epoxy hybrid containing nitrogen/silicon/phosphorus by sol-gel method. *Thermochim Acta* 453:97-104.
 - 9- Chin CW, Yousif BF (2009) Potential of kenaf fibres as reinforcement for tribological applications. *Wear* 267:1550-1557.
 - 10- Cordeiro NC, Gouveia AGO, Moraes AM, Amico SC (2011) Natural fibers characterization by inverse gas chromatography. *Carbohydr Polym* 84:110-117.
 - 11- Criado JM, Málek J, Ortega A (1989) Applicability of the master plots in kinetic analysis of non-isothermal data. *Thermochim Acta* 147:377-385.
 - 12- Doyle CD (1961) Estimating thermal stability of experimental polymers by empirical thermogravimetric analysis. *Anal Chem* 33:77-79.
 - 13- Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M (2012) Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog Polym Sci* 37:1552-1596.
 - 14- French AD (2013a) Idealized power diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* doi: 10.1007/s10570-013-0030-4.
 - 15- French AD, Santiago Cintrón M (2013b) Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index. *Cellulose* 20:583-588.
 - 16- Galwey AK (2003) Eradicating erroneous Arrhenius arithmetic. *Thermochim Acta*, 399:1-29.
 - 17- Hult E, Iversen T, Sugiyama J (2003) Characterization of the supramolecular structure of cellulose in wood pulp fibres. *Cellulose* 10:103-110.
 - 18- Jawaid M; Abdul Khalil HPS; Alattas OS (2012). Woven hybrid biocomposites: Dynamic mechanical and thermal properties. *Compos Part A-Appl S* 43:288-293.
 - 19- Jiang G, Nowakowski DJ, Bridgwater AV (2010) A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. *Thermochim Acta* 498:61-66.
 - 20- Kabir MM, Wang H, Lau KT, Cardona F (2012) Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Compos Part B-Eng* 43:2883-2892.

-
- 21- Kim UJ, Eom SH, Wada M (2010) Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. *Polym Degrad Stab* 95:778-781.
 - 22- Ku H, Wang H, Pattarachaiyakoo N, Trada M (2011) A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Compos Part B-Eng* 42:856-873.
 - 23- Li X, Tabil LG, Panigrahi S (2007) Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *J Polym Environ* 15:25-33.
 - 24- Mwaikambo LY, Ansell MP (2002) Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *J Appl Polym Sci* 84:2222-2234.
 - 25- Órfão JJM, Antunes FJA, Figueiredo JL (1999) Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model. *Fuel* 78:349-358.
 - 26- Ornaghi Jr. HL, Bolner AS, Fiorio R, Zattera AJ, Amico SC (2010) Mechanical and dynamic mechanical analysis of hybrid composites molded by resin transfer molding. *J Appl Polym Sci* 118:887-896.
 - 27- Ornaghi Jr. HL, da Silva HSP, Zattera AJ, Amico SC (2011) Hybridization effect on the mechanical and dynamic mechanical properties of curaua composites. *Mater Sci Eng, A* 528:7285-7289.
 - 28- Poletto M, Pistor V, Zeni M, Zattera AJ (2011) Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes. *Polym Degrad Stab* 96:679-685.
 - 29- Poletto M, Zeni M, Forte MMC, Zattera AJ (2012). Thermal decomposition of Wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresour Technol* 109:148-153.
 - 30- Reddy KO, Maheswari CU, Reddy DJP, Rajulu AV (2009) Thermal properties of Napier grass fibers. *Mater Lett* 63:2390-2392.
 - 31- Romanzini D, Ornaghi Jr. HL, Amico SC, Zattera AJ (2012) Preparation and characterization of ramie-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Mater Res* 15:415-420.
 - 32- Santos RS, Souza AA, De Paoli MA, Souza CML (2010) Cardanol–formaldehyde thermoset composites reinforced with buriti fibers: Preparation and characterization. *Compos Part A-Appl S* 41:1123-1129.

-
- 33- Satyanarayana KG, Guimarães JL, Wypych F (2007) Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Compos Part A-Appl S* 38:1694-1709.
 - 34- Schwanninger M, Rodrigues JC, Pereira H, Hinterstoisser B (2004) Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vib Spectrosc* 36:23-40.
 - 35- Sgriccia N, Hawley MC, Misra M (2008) Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Compos Part A-Appl S* 39:1632-1637.
 - 36- Teng H, Wei YC (1998) Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment. *Ind Eng Chem Res* 37:3806-3811.
 - 37- Tiptipakorn S, Damrongsakkul S, Ando S, Hemvichian K, Rimdusit S (2007) Thermal degradation behaviors of polybenzoxazine and silicon-containing polyimide blends. *Polym Degrad Stab* 92:1265-1278.
 - 38- Xanthos M, Clemons CM (2010) *Functional fillers for plastics*. 2nd edn Germany:Weinheim pp.195-206.
 - 39- Yao F, Wu Q, Lei Y, Guo W, Xu Y (2008) Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polym Degrad Stab* 93:90-98.
 - 40- Zah R, Hischier R, Leão AL, Braun I (2007) Curauá fibers in the automobile industry – a sustainability assessment. *J Clean Prod* 15:1032-1040.

Capítulo 4

Thermal behavior and the compensation effect of vegetal fibers
Artigo publicado no periódico: *Cellulose*, v. 21, p.189 -201, 2014.

Thermal behavior and the compensation effect different vegetal fibersHeitor L. Ornaghi Jr.^{1,2}, Ademir J. Zattera², Sandro C. Amico¹

¹PPGEM, Federal University of Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500.
91501-970, Porto Alegre/RS, Brazil.

ornaghjr.heitor@yahoo.com; amico@ufrgs.br

²Postgraduate Program in Processing and Engineering (PGEPROTEC), University of
Caxias do Sul, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130. 95070-560, Caxias do Sul/RS, Brazil.

ajzattera@terra.com.br

Abstract

The thermal degradation behavior and the Arrhenius parameter of curaua, kenaf and jute vegetal fibers were studied using X-ray diffraction (XRD), Fourier Transformed Infrared (FTIR) spectroscopy and thermogravimetry analysis. XRD showed that the crystallite sizes in the (200) plane followed: curaua < jute < kenaf, but similar results were obtained for basal spacing. FTIR spectroscopy corroborated the obtained XRD results. Thermal behavior of the fibers was analyzed by identifying the cellulose and hemicellulose content using independent parallel first-order models. The results were not much consistent with the kinetic degradation models of Kissinger, Friedman and Flynn-Wall-Ozawa (taking into account the standard errors), which were used to determine apparent activation energy of the fibers. In addition, the frequency factor (pre-exponential parameter) was observed to be independent of the heating rate used. The fibers exhibited a compensation effect, i.e. higher apparent activation energies led to higher frequency factors. Finally, the solid state degradation mechanism of all fibers was found to be comprised of diffusion and random nucleation followed by instantaneous growth of nuclei.

Keywords: Vegetal fibers; crystallinity; thermal stability; kinetic models; compensation effect

4.1 Introduction

The more widespread use of natural fibers in composite materials demands a more comprehensive understanding of the whole degradation process of these fibers. The decomposition rate is usually considered to be dependent on the temperature only, for a constant extent of conversion, and no conversion model is adopted at the initial stages of the analysis because the macroscopic kinetics is complex, and multiple steps occur simultaneously, leading to inconsistencies (Grønli et al., 2002).

As mentioned by Yao (Yao et al., 2008), study of the thermal decomposition of natural fibers was primarily motivated by applications such as renewable biomass energy/natural fuels and forest fire propagation control. Due to the complexity of the thermal decomposition reactions involved, extensive research has been carried out in determining the particular behavior of the main components of these fibers. In this case, a more complete understanding of their chemical structure using complementary techniques would help in their characterization. Among these analyses, the X-ray diffraction (XRD) allows determination of, for instance, crystallite size, interplanar distance and crystallinity index (Kim et al., 2010), which can be associated with the thermal behavior of the fibers. Another helpful technique is the Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), that allows identification of different absorptions bands related to specific groups of elements that represent the main components of vegetal fibers (Dai et al., 2011).

In general, a complete picture of the thermal decomposition kinetics may be obtained from $E_{a,iso}$ (Friedman, Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa activation energy media methods), the Criado/Coats-Redfern kinetic function and the frequency pre-exponential factor (A). The Criado method enables comparison of the experimental data with theoretical reduced master curves, and the Coats-Redfern method produces a linear fitting for a given kinetic model function, even though it only gives limited discrimination of the obtained results (Ebrahimi-Kahrizangi et al., 2008). With these three parameters, the so-called kinetic triplet may be obtained, which is related to the physical decomposition mechanism (Badía et al., 2010).

Thus, the aim of this study is to correlate the thermal behavior of various vegetal fibers with the Arrhenius parameters obtained by different analytical techniques.

4.2. Experimental

4.2.1. Materials

The fibers used in this study were kenaf, jute and curaua. Kenaf (*Hibiscus cannabinus*) and jute (*Corchorus Capsularis*) fibers were supplied by Tapetes São Carlos Technology as sheets. Curaua fiber (*Ananas Erectifolius*) was obtained from CEAPAC (a support center for community action projects) in Santarem/PA, Brazil.

4.2.2 Characterization

4.2.2.1 *Moisture content*

The moisture content of the fibers was estimated according to ASTM D2654, using an oven prior to use (2 h at 105 ± 1 °C).

4.2.2.2 *X-ray diffraction (XRD)*

X-ray diffractograms were collected using a Shimadzu diffractometer (XRD-6000) with monochromatic Cu K α radiation ($\lambda = 0.1542$ nm) operating at 40 kV and 30 mA. Intensities were measured in the $5 < 2\theta < 35^\circ$ range, typically with 0.05° scan steps (2 s/step). Peak separations were carried out using Lorentzian deconvolution to allow calculation of the various parameters (Badía et al., 2010). The *d*-spacing was calculated using Bragg's equation and the crystallite size was calculated using the Scherrer equation (Eq. (1)):

$$L = (0.94\lambda)/(H \cos\theta) \quad (1)$$

where *L* is the crystallite size perpendicular to the plane, λ is the X-ray wavelength (0.1542 nm), *H* is the full-width at half-maximum in radians, and θ is the Bragg angle.

The proportion of crystallite chains is calculated according to Eq. (2):

$$X = (L - 2h)^2 / (L^2) \quad (2)$$

where L is the apparent crystallite size for the reflection of plane (200), and $h = 0.57$ nm is the layer thickness of the surface chain.

The Segal crystallinity index (I_c) was determined according to Eq. (3):

$$I_c = \frac{I_{002} - I_{amorphous}}{I_{002}} \quad (3)$$

where I_{002} is the height of the highest diffraction peak, and $I_{amorphous}$ is the height of the minimum intensity between the major peaks (French et al., 2013).

4.2.2.3 Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy

The Fourier transformed infrared spectroscopy analysis was carried out in FTIR-Nicolet IS10-Thermo Scientific equipment using 32 scans, in the range of 4000-400 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1} using KBr pellets (5 mg of sample for 100 mg of KBr). The samples were oven-dried in vacuum at 105 °C for 24 h prior to use and the tests were realized in triplicate.

4.2.2.4 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis (TGA) (with c.a. 10 mg samples) was performed using a Shimadzu TGA-50 equipment under N_2 atmosphere, from 25 to 900 °C, at different heating rates (5, 10, 20 and 40 °C.min⁻¹). The Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Friedman and Kissinger methods (Kim et al., 2010; Poletto et al., 2011) were used, and the frequency factor A (Badía et al., 2010) was determined from the curves.

4.3. Results and discussion

4.3.1. Moisture content

The major chemical constituents (cellulose, hemicellulose and lignin) of vegetal fibers contain hydroxyl and other oxygen containing groups that attract moisture through hydrogen bonding (Clemons et al., 2005). These hydroxyl groups are formed mainly from cellulose (three in each repeating unit) and hemicellulose (that is strongly attached to the cellulose fibrils by hydrogen bonds) (Spinacé et al., 2009). The moisture content obtained was: 7.9 ± 0.3 for jute, 7.7 ± 0.2 for curaua and 7.2 ± 0.2 for kenaf, i.e. jute and curaua fibers showed similar results, both superior to kenaf.

4.3.2. X-ray diffraction (XRD)

The Segal Crystallinity Index (CI) method was used for determining the crystallinity content of the vegetal fibers. According to French and Cintrón (2013), Segal CI is suitable for crystallinity studies since it involves directly the crystals and it is easily implemented and readily understood in comparison with other available methods (Argawal et al., 2010; Driemeier et al., 2011).

Figure 4.1 shows the X-ray diffractograms of vegetal fibers used in this study. In each profile, two main crystalline peaks were observed. Aiming to avoid arbitrary choices of contributing peaks for the deconvolution process and the peaks which would be considered during deconvolution, the Mercury 3.0 software was used, which may be downloaded from the supplementary material of French's study (French, 2013). In this program, it is necessary to input the unit cell dimensions and the fractional atomic coordinates of the asymmetric unit to instantly produce a powder pattern. The unit cell dimensions used in this study were: $a = 7.784 \text{ \AA}$, $b = 8.201 \text{ \AA}$, $c = 10.380 \text{ \AA}$ and $\gamma = 96.55^\circ$ (French 2013).

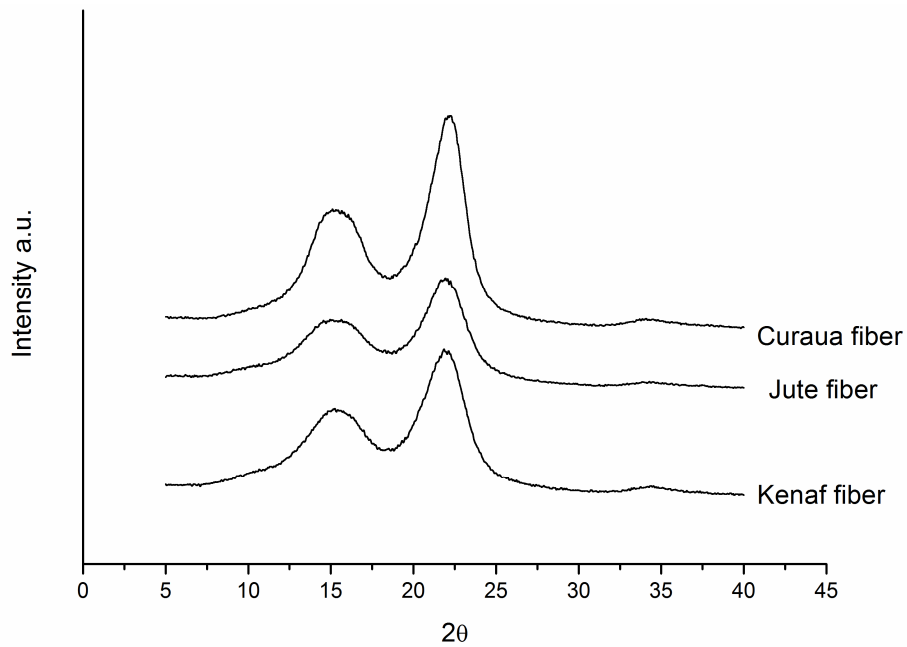


Figure 4.1: X-ray diffractograms of the studied vegetal fibers.

Figure 4.2 shows the simulated cellulose I_{β} powder pattern with 0.1° , 1.5° and 3° peak widths at half maximum intensity. It can be observed that the main contributors of intensity are three main peaks that have Miller indices of (1-10), (110) and (200). Also, as the full width at half maximum height (pwhm) increases, the patterns changes from very narrow well-resolved peaks to a broader peak, found for most of the crystalline practical higher plant cellulose such as cotton and curaua (French 2013).

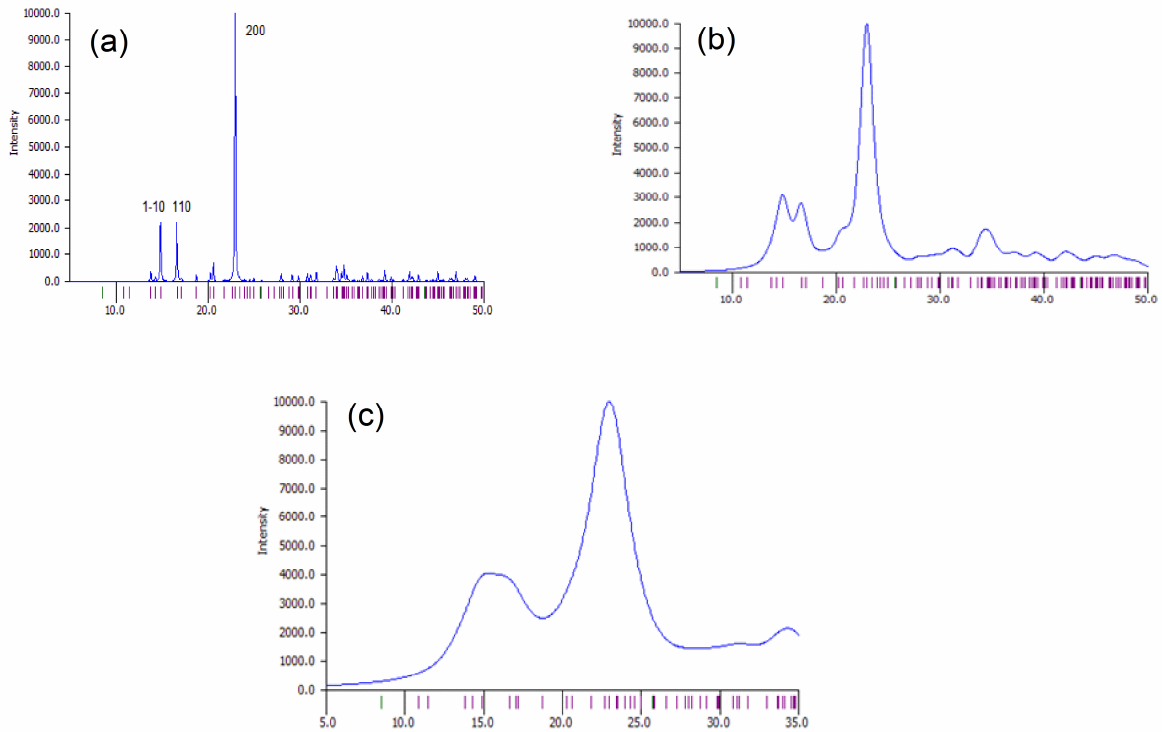


Figure 4.2: a) Simulated cellulose I_β powder pattern for crystallites with 0.1°, b) 1.5° and c) 3° peak width at half maximum intensity.

The following parameters were calculated: *d*-spacing, crystallite size, crystallite interior chains and crystallinity index. It is important to mention that only the crystalline plane (200) was considered to obtain the results presented in Table 1, because Segal CI only considers the highest intensity peak, corresponding to the Miller index [(200)].

The calculated d -spacing was the same for all studied vegetal fibers (see Table 4.1). However, higher absorption area was found for curaua, which means higher crystallinity content (referred to cellulose) in these fibers (Poletto et al., 2012). Table 4.1 also shows the crystallite sizes (L) of the fibers and the values followed curaua > jute > kenaf. This indicates higher rigidity of cellulose fibers and a decreasing of the crystallites surface corresponding to the amorphous phase (Poletto et al., 2012; Kim et al., 2010; Poletto et al., 2011). However, it is important to mention that the crystallite size as calculated in most publications cannot give much information on the structural aspects of the vegetal fibers. This occurs due to the non-linear relationship of the Segal crystallinity with the crystallite sizes for a given polymorph (French and Cintrón 2013). Also, effects of disorder or amorphous scattering that can also have substantial effects on the diffraction pattern are not included in the model. The content of crystallite interior chains, X , followed the previous trend. This may indicate that there is a more organized structure inside the cellulose crystallite, which contributes for higher hydrogen bond intensity, resulting in a more packed cellulose structure (Poletto et al., 2012). Finally, the calculated crystallinity indexes using Segal Crystallinity method were: curaua (71.97%) > kenaf (63.67%) > jute (63.49%).

Table 4.1: Parameters obtained from the XRD analysis for the studied natural fibers (related to the Miller indice (200)).

Fiber	2θ	d (nm)	L (nm)	X
Curaua	22.04	0.40	3.42	0.44
Jute	22.06	0.40	2.94	0.37
Kenaf	21.95	0.40	2.71	0.34

4.3.3. Fourier Transformed Infrared (FTIR) Spectroscopy

FTIR study was performed aiming to correlate the cellulose and hemicellulose content with the results from moisture content and XRD analysis. The main absorption bands for cellulose, hemicellulose and lignin components are presented in Table 4.2.

Table 4.2: Bands related to cellulose, hemicellulose and lignin components [Adapted from Dai et al. (2011), Schwanninger et al. (2004) and Carrillo et al. (2004)].

Peak (cm ⁻¹)	Assignment	Peak (cm ⁻¹)	Assignment
3580-3550	Free O ₆ -H & O ₂ -H, weakly absorbed water	1325-1327	S ring stretching from lignin
3460-3405	O ₂ -H -- --O ₆ Intramolecular H-bond	1314	CH ₂ rocking at C6 in cellulose
3375-3340	O ₃ -H -- --O ₅ Intramolecular H-bond	1259-1271	G ring stretching from lignin
3310-3230	O ₆ -H -- --O ₃ Intramolecular H-bond	1245	C-C plus C-O plus C=O stretch
3175	-OH stretch intramolecular bond in cellulose II	1232	COH bending at C6 in cellulose
1738-1655	C=O stretch in hemicellulose	1200-1500	CH ₂ deformation vibrations and COH in-plane bending motions
1650-1640	Water associated with cellulose	1205-1200	OH in-plane bending in cellulose I & II
1368-1363	In plane CH bending from hemicellulose or cellulose	1165-1169	Skeletal stretching vibrations including C-O-C bridge stretching

Figure 4.3 shows the absorption spectra of the studied vegetal fibers. A broad absorption band at ≈ 3300 cm⁻¹ can be observed, which is related to -OH bond stretching. This type of bond is known to be stronger and more directional than van der Waals forces. However, a variety of hydrogen bonds exist, varying in energy and structural features. Separation of the hydroxyl bands can be done by mathematical methods such as differentiation or deconvolution, as described by Dai (Dai et al., 2011), who separated the -OH stretching region in four different bands by deconvolution.

The molecular vibration of the O(3)⋯O(5) hydrogen bond (at 3346 cm⁻¹) could promote stronger intramolecular hydrogen bonding in cellulose that would induce an increase in tensile strength of vegetal fibers (Dai et al., 2011). The absorption bands in this region followed the trend: curaua > jute > kenaf, thus ratifying the observations of moisture content. But, it is important to mention that this band can be associated with hydroxyls contained in water (in this case, intrinsic water) or in cellulose. The latter can be corroborated by higher X parameter (which means higher hydrogen bond intensity) and crystallinity index calculated by XRD.

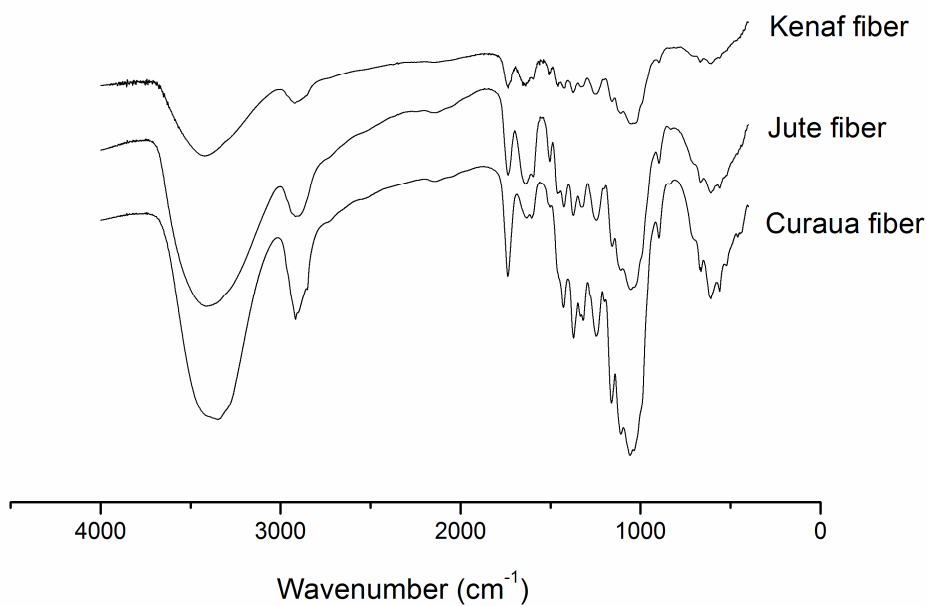


Figure 4.3: FTIR spectra in the 4000-400 cm⁻¹ region.

The areas of some of the cellulose absorbance bands (at c.a. 662, 895, 1368, 1423 and 2883 cm⁻¹) were obtained and, for all of them, the following trend was observed: curaua > jute > kenaf. Also, the bands related to cellulose (at 3400-3200 cm⁻¹ and 1270 cm⁻¹, for -OH and C-O-C groups, respectively) were more intense following: curaua > jute > kenaf. Thus, an

overall similar trend can be noted for the vegetal fibers, as previously observed by XRD analysis.

There are some bands associated with hemicellulose at 3327, 2883, 1724, 1368-1363, 1204, 1152, 1046, 1020 and 994 cm^{-1} . These bands also refer to cellulose (except the 1724 cm^{-1} , associated with pectin and waxes). FTIR spectra that do not show an absorption band, or a decrease, at $\approx 1740 \text{ cm}^{-1}$ suggest the removal/inexistence of hemicellulose (Dai et al., 2011). Since hemicellulose can link cellulose microfibrils and lignin, they allow an effective transfer of stress between them. Also, hemicellulose can produce lignin-carbohydrate complex with lignin via other bonds, so their removal may cause a decrease in stress transfer under loading, the same happens for the loss of lignin (Dai et al., 2011). Another indicative of hemicellulose is the absorption band at 1350-1370 cm^{-1} , shown in Figure 4.4a. Higher absorption was found for curaua, jute and kenaf, respectively, which can also be associated with the moisture content results.

Finally, the crystallinity index (CI) can be estimated using FTIR by association of the A_{1368}/A_{662} absorption bands (Dai et al., 2011), as depicted in Figure 4.4b. The results found for FTIR were consistent with those found by XRD analysis.

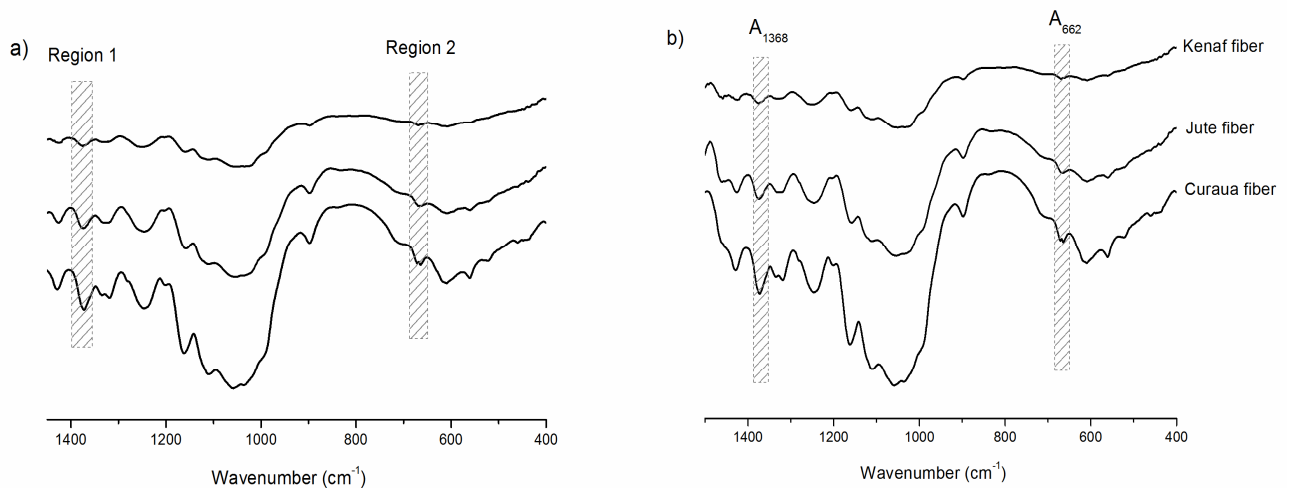


Figure 4.4: Absorption bands associated with hemicellulose (a) and CI estimation (b).

4.3.4. Thermal behavior

Thermal analysis of the lignocellulosic fibers is shown in Figure 4.5. The thermal behavior can be divided into three main regions. In the first one, for all fibers, the weight loss (region 1) is due to the release of moisture (at ≈ 100 °C), being 1.2, 1.6 and 2.4% for curaua, jute and kenaf fiber, respectively. Almeida Jr et al., (2012) found 4.6% for curaua fiber and this difference can be attributed to factors like: atmospheric conditions, variety of fiber and plant age (Spinacé et al., 2009).

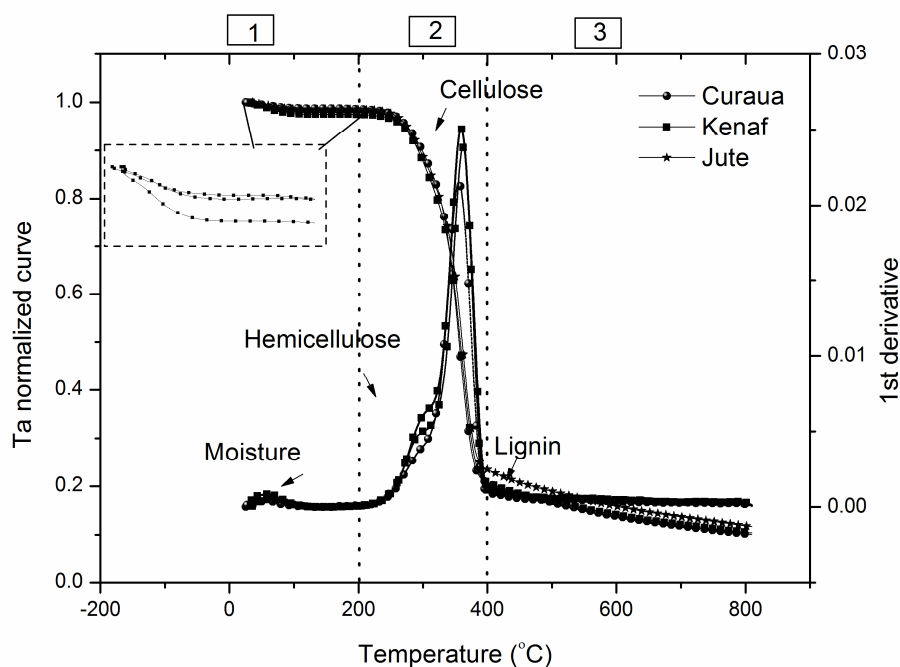


Figure 4.5: Thermal behavior of the studied vegetal fibers.

An important feature is that thermal stability depends not only on the cellulose content but also on lignin (Satyanarayana et al., 2013; Órfão et al., 1998). According to the literature (Yao et al., 2008), higher lignin values were found for jute (12-26%), kenaf (9-19%) and curaua (7.5-11%), respectively. Although differences in the composition of the lignocellulosic fibers were noted by XRD and FTIR, all fibers show a similar trend in Region “2” of Figure

5. It is important to mention that not only cellulose and hemicellulose (in spite of their higher activation energies values in comparison with lignin - Yao et al., 2008), but also lignin play a major role in these fibers. Lignin is an amorphous material containing mainly aromatic polymers with three types of benzene-propane units heavily cross-linked and with very high molecular weight, and its thermal decomposition demands higher temperatures when compared with cellulose and hemicellulose (Spinacé et al., 2009; Poletto et al., 2012). Since, some fibers are more crystalline than others, they eventually balance out (region 2) and the main weight loss occurs at the same temperature range for all fibers. A similar trend was found by Yao (Yao et al., 2008).

In the final thermal decomposition stage (Region 3 of Figure 4.5), a similar trend is observed for all fibers. A lower weight loss seen for jute in the beginning of this region may be indicative of higher lignin content (Yao et al., 2008). Lignin starts to decompose at low temperature and extends over the entire temperature range studied. However, pyrolysis of lignin only occurs within a broad temperature range at relatively low rates. Because of that, lignin is the main contributor to the char produced in the pyrolysis of lignocellulosic materials. Cellulose and hemicellulose curves cross at some point due to the close reactivity of these components.

According to Teng et al. (1997), the hemicellulose and cellulose peak areas and heights can be obtained from the thermogravimetric curves by integrating the main curve and deconvoluting the first derivative, as illustrated in Figure 4.6. This model is particularly interesting due to its compromise between oversimplification and unnecessary complexity. The peak areas and heights are important parameters to indicate the thermal stability of the fibers and, according to this model; each component can be divided into an independent parallel first-order reaction (Teng et al., 1998).

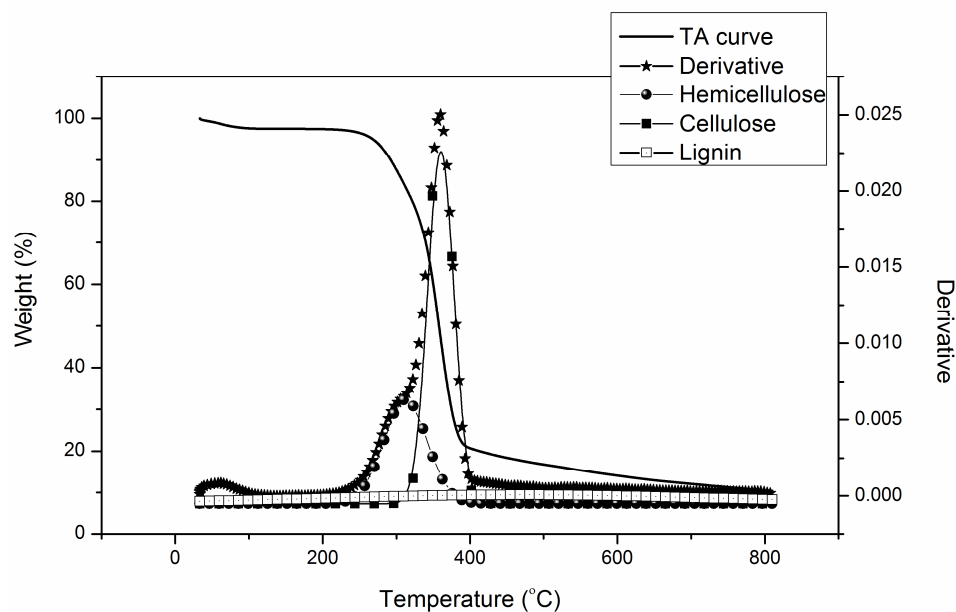


Figure 4.6: Deconvoluted curves for kenaf fiber.

Although the degradation process is not a simple function of each contributing fraction due to interactions between these fractions, their basic identity is maintained (Spinacé et al., 2009). So, it becomes possible to deconvoluted the first derivative curve of the thermogram and separate the three main peaks referring to cellulose, hemicellulose and lignin. Table 4.3 lists the cited parameters for the studied fibers (heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Higher cellulose and hemicellulose content was obtained for curaua, followed by jute and kenaf. For the cellulose area, the results are in agreement with the calculated XRD parameters whereas, for the hemicellulose area, the results agree with the higher absorption band in the $1730\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ region of the FTIR spectra.

Table 4.3: Hemicellulose/cellulose peak areas and heights for the studied fibers.

Fiber	Hemicellulose peak area	Hemicellulose peak height	Cellulose peak area	Cellulose peak height
Curaua	337.8	0.39	369.7	1.40
Jute	321.9	0.37	363.1	1.29
Kenaf	315.7	0.39	361.8	1.36

In general, cellulose usually implies higher thermal stability. Hemicellulose is the main responsible for moisture absorption, even though amorphous cellulose and lignin also contribute to that (Aquino et al., 2007). Lignin has the lowest water absorption of the three major components. So, perhaps comparison of thermal stability of vegetal fibers only by evaluating the three main components is not adequate, because their structure are not similar and there are variations in the relative content of these components.

In addition, no correlation between FTIR and XRD parameters with the thermal stability behavior of the fibers could be achieved. Although differences can be noted based on these techniques, the thermal behavior does not seem to vary significantly for all lignocellulosic materials. Nevertheless, investigation of the thermal behavior of these materials as a function of time is important because it gives insight into their structural degradation as a function of the conversion fraction.

Figure 4.7 depicts conversion as a function of time for the studied fibers. It can be noted that, up to 1000 s (equivalent to 200 °C), the samples are able to maintain their structure almost intact. In addition, all fibers exhibited similar thermal decomposition behavior. This type of information is important for their use as reinforcement in composites, for example (Romanzini et al., 2012).

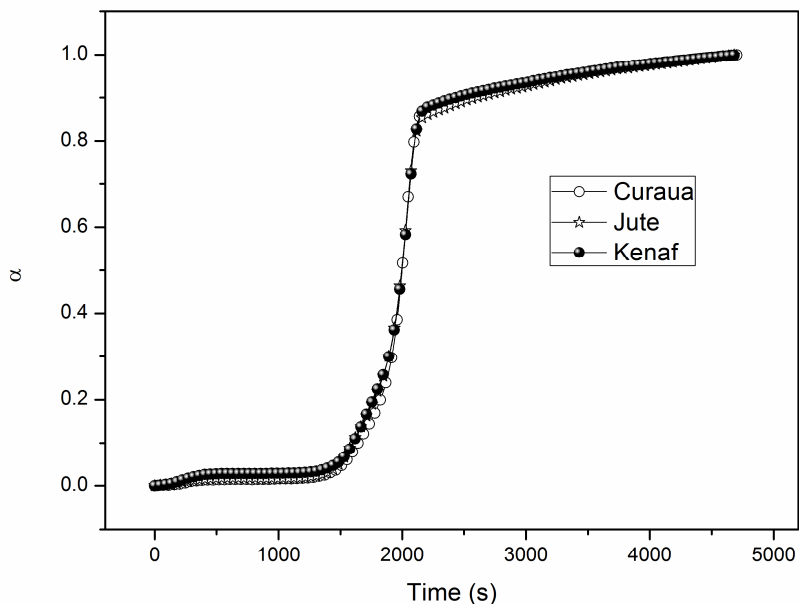


Figure 4.7: Conversion in time function for the vegetal fibers studied.

Table 4.4 lists the degradation temperatures found for the studied fibers, which represent the thermal stability over a wide range. The initial degradation temperature for curaua and jute are similar. After 25% degradation, all fibers show close values, and this trend continues until 75% degradation. An interesting feature is that the interval for the 5-75% degradation (see Table 4.4) follows: kenaf > jute > curaua, i.e. the degradation process is more concentrated on a narrow range for curaua fiber, for example. These results can be associated with a larger cellulose area (see Table 3), and corroborate with the moisture content at 100 °C, presented earlier. So, the fiber with more moisture (water) degrades at a broader range due to lower molecular compounds that start degrading earlier. Lower moisture content translates into lower weight loss (at least in the first 25% of degradation).

Table 4.4: Degradation temperatures obtained for the studied vegetal fibers.

Fiber	Degradation temperature at 5% (°C)	Degradation temperature at 25% (°C)	Degradation temperature at 50% (°C)	Degradation temperature at 75% (°C)
Curaua	277.3	337.2	356.2	372.8
Jute	275.9	337.4	361.0	382.5
Kenaf	269.9	333.9	358.6	375.8

The fibers were also characterized based on the study of Yao (Yao et al., 2008), where thermal decomposition parameters (see Table 4.5) are obtained from thermogravimetric curves, and their first and second derivatives (DTG and D²TG, respectively), shown in Figure 8. The onset of the decomposition temperature ($T_{\text{onset (hc)}}$) was obtained by extrapolating the DTG curve slope at the maximum of the D²TG curve to zero on the DTG axis. The peak temperature (T_{peak}) is identified as the temperature associated with the DTG peak, where maximum decomposition occurs. The mass loss corresponding to T_{peak} was identified as WL_{peak} . The tail region of the curve represents the final cellulose decomposition. Subsequent reactions continue the decomposition of lignin, being tar one of the main final components.

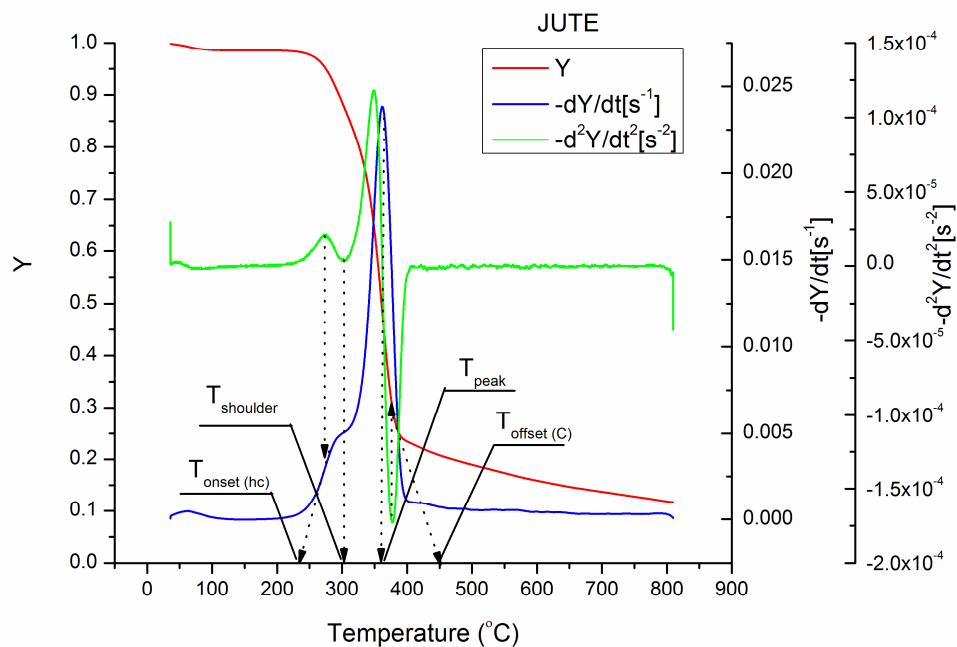


Figure 4.8: Thermogravimetric, DTG and D²TG curves for jute fiber.

The offset temperature $T_{\text{offset (c)}}$ is defined by extrapolating the slope of the DTG curve corresponding to the minimum of the D²TG curve in this region extended to zero on the DTG axis. The weight loss corresponding to $T_{\text{offset (c)}}$ is defined as WL_{offset} and the residue content is read at 800 °C. The parameter $T_{\text{onset (hc)}}$ and the associated mass loss in this range (WL_{onset}) was around 223.8 ± 13.2 °C and $2.13 \pm 0.7\%$, respectively, for all fibers. The T_{peak} parameter was 358.8 ± 2.9 °C and the respective weight loss, indicated by WL_{peak} , was inferior to 60% for all fibers. Finally, XRD and FTIR results were not found to correlate with the thermal behavior observed for the fibers.

Table 4.5: Degradation temperatures calculated from the first and second derivatives of the TGA curves.

Parameters	Curaua	Jute	Kenaf
$T_{\text{onset (hc)}} (^{\circ}\text{C})$	208.7	229.5	233.3
$T_{\text{shoulder}} (^{\circ}\text{C})$	297.8	302.9	307.6
$T_{\text{peak}} (^{\circ}\text{C})$	355.5	360.0	362.0
$T_{\text{offset (c)}} (^{\circ}\text{C})$	420.1	442.0	442.2
$T_{\text{shoulder}} - T_{\text{onset (hc)}} (^{\circ}\text{C})$	89.0	73.3	74.2
$T_{\text{offset}} - T_{\text{peak}} (^{\circ}\text{C})$	64.6	81.9	80.2
$WL_{\text{onset}} (\%)$	1.71	1.71	2.96
$WL_{\text{shoulder}} (\%)$	11.40	12.98	15.48
$WL_{\text{peak}} (\%)$	49.02	50.56	55.80
$WL_{\text{offset}} (\%)$	99.81	78.88	81.96
$T_{800} (\%)$	89.83	88.17	89.51

4.3.5. Arrhenius parameters and the compensation effect

The Arrhenius equation is well-established in the thermoanalytical field and used to determine two main parameters, A (the frequency factor) and E_a (the apparent activation energy). To obtain these parameters, the conversion fraction as a function of the temperature must be known (Galwey 2004). Isoconversional methods, such as Friedman, Flynn-Wall-Ozawa and the model free kinetic method established by Kissinger, are also widely employed by many authors for comparison.

The frequency factors calculated with the Arrhenius equation are displayed in Table 4.6. Two features can be observed: (i) the frequency factors are nearly independent of the heating rate used; (ii) considering the standard errors, no clear trend can be identified, making it difficult to correlate with previous results.

Table 4.6: Frequency factors for the studied fibers.

Friedman method	ln A 5°.min⁻¹	ln A 10°.min⁻¹	ln A 20°.min⁻¹	ln A 40°.min⁻¹
Curaua	36.2 ± 2.6	36.2 ± 2.3	36.2 ± 2.3	35.9 ± 2.5
Jute	35.6 ± 6.6	35.6 ± 6.5	35.6 ± 6.6	35.6 ± 6.8
Kenaf	38.4 ± 7.4	38.4 ± 7.6	38.3 ± 7.7	38.2 ± 7.7
Kissinger method	ln A 5°.min⁻¹	ln A 10°.min⁻¹	ln A 20°.min⁻¹	ln A 40°.min⁻¹
Curaua	36.3	36.3	36.2	35.8
Jute	33.4	33.3	33.3	33.0
Kenaf	34.3	34.3	34.0	33.9
FWO method	ln A 5°.min⁻¹	ln A 10°.min⁻¹	ln A 20°.min⁻¹	ln A 40°.min⁻¹
Curaua	35.6 ± 1.2	35.6 ± 1.2	35.6 ± 1.1	35.5 ± 0.9
Jute	38.7 ± 3.5	38.6 ± 3.5	38.5 ± 3.6	38.5 ± 3.9
Kenaf	41.7 ± 3.7	41.8 ± 4.0	41.6 ± 4.1	41.5 ± 4.2

Table 4.7 shows the calculated activation energies for all fibers. The activation energy, as originally described by Arrhenius, is constant. However, due to the complexity of the mechanisms involved in the overall fiber degradation process, one can determine an “apparent” activation energy that represents the energy required to begin or continue the degradation process at each conversion point. As pointed out by Galwey (1997), this value does not represent the pure activation energy due to the heterogeneity of the system, representing instead a “composite” parameter, which is widely used for comparing literature results.

Table 4.7: Activation energy values for the studied natural fibers.

Fiber activation energy (<i>E</i>)	Friedman	Kissinger	FWO	Mean
Curaua	193.3	194.8	191.3	193.1 ± 1.7
Jute	191.6	180.9	207.2	193.2 ± 13.2
Kenaf	205.4	184.9	223.0	204.0 ± 19.0

The E values followed the same similar trend observed for the frequency factor, what suggests a possible compensation effect (CE) (Galwey 1997). The CE is the interdependence of apparent magnitudes of Arrhenius parameters for a set of related rate processes, as in heterogeneous reactions (Galwey 1997; L'vov et al., 2001). The CE can be better understood as an increase in E , partially or completely offset by an increase in A , which follows an approximately linear equation (Teng et al., 1997). Regardless of the reliability of the A and E values obtained, they can express levels of reactivity and enable comparisons of kinetics.

The CE is valid for substances/materials of similar reactivity, and systematic variations of effective fiber area or composition will affect the activation energies.

Because of the compensation effect, a linear correlation between E and $\ln A$ can be used to test this possibility, as illustrated in Figure 4.9. Two different groups of data were fitted: nickel-metal-catalyzed cracking-type processes and the vegetal fibers of this study. Data from different groups but with similar reactivity can be compared.

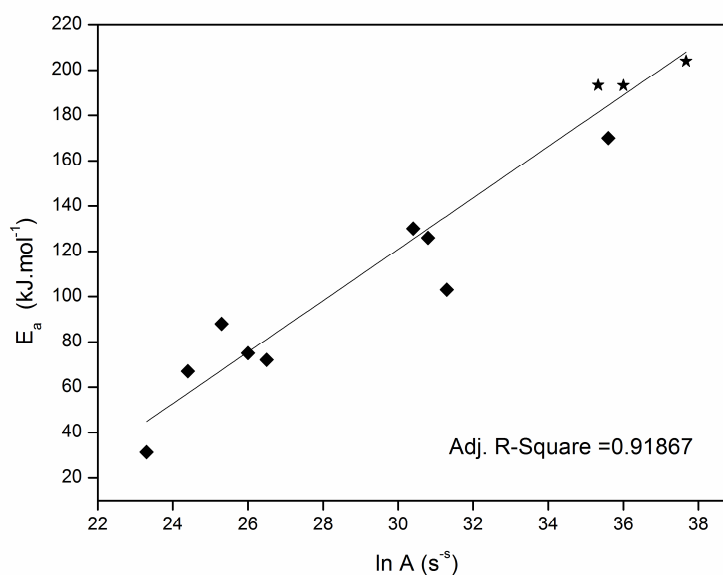


Figure 4.9: Plot of E vs. $\ln A$ for the natural fibers (◆ rhombus) studied and for data obtained in the literature (★ star) (Galwey 2004).

Simplifying assumptions were made when considering the relationship between A and E , including: (i) a compensation-type of effect with $\ln(A)$ being a linear function of E ; (ii) a single common value of A and a continuous distribution of activation energies; and (iii) a single common value of E and a continuous distribution of pre-exponential factors. In this study, the second model appeared more suitable and most of the A and E values were close to the fitting curve of the compensation plot.

According to the Polanyi-Wigner theory, the A factor has a preferred value of 10^{12} s^{-1} . In an earlier study by Galwey (1994), reliability of the A values was considered superior than of the E values because of the significant deviation from the theoretical values of the latter. The activation energy values are more meaningful also considering that, in the used method, uncertainties in E negatively affect the determination of A values. As mentioned earlier, E value can be regarded as a composite function, being comprised of contributions from several parameters, including deviations from equilibrium and thermal gradients (Galwey 1997). For heterogeneous systems, such as vegetal fibers, study of these parameters is even more complex due to a set of concurrent reactions, each with its characteristic pre-exponential factor and activation energy.

With the activation energy values calculated by Kissinger, Friedman and FWO methods, it is possible to estimate the degradation mechanisms in the solid state (Criado reduced method) by comparing theoretical and experimental curves. Thus, a set of curves have been performed assuming identical heating conditions as those used in the analyses and the kinetic parameters were obtained from the combined kinetic analysis. The simulations have been performed using Eq. (3) and the equations that define the heating conditions, i.e linear heating or constant rate.

$$\frac{d\alpha}{dT} = (A/\beta)\exp(-E/RT)f(\alpha) \quad (4)$$

where R is the gas constant, α is the reacted fraction, T is the process temperature and $f(\alpha)$ (algebraic model) accounts for the reaction rate dependence on α . The kinetic model $f(\alpha)$ is usually associated with physical models that describe the kinetics of the solid state reaction.

Figure 4.10 shows the kinetic methods applied to the fibers with the Criado reduced master plots. The experimental curves followed a diffusion mechanism in the beginning of the degradation process, and random nucleation (D degradation mechanism) followed by instantaneous growth of nuclei (F1 degradation mechanism). Since vegetal fibers are very heterogeneous materials, deviations from ideal models are expected due to factors like heterogeneous distribution in particle size among others (Sánchez-Jiménez et al., 2010). Furthermore, it can be noted that the activation energy values obtained with XRD analysis, are not affected by the crystallite size or other calculated parameters. A similar study was reported by Kim (Kim et al., 2010).

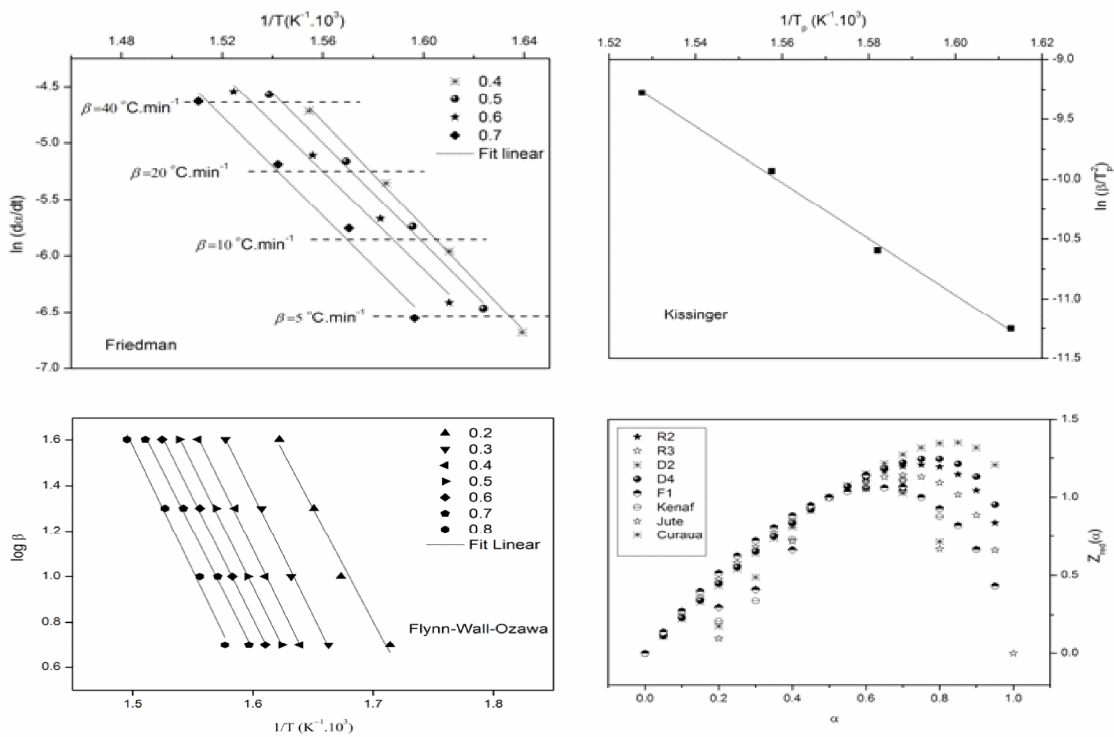


Figure 4.10: Kinetic methods applied to the fibers: a) Friedman method; b) Flynn-Wall-Ozawa; c) Kissinger method; and d) Criado reduced method.

As mentioned by Yao et al. (2008), despite the fact that thermal decomposition of the main components of natural fibers may follow some decomposition reaction rules with certain activation energies, it may be difficult to distinguish and model their thermal decomposition due to the complex natural origin of these fibers which causes large variations in component, crystal structure or chemical composition. Also, it should be noted that the activation energy alone does not enable full prediction or modeling of the thermal decomposition process. A suitable model must contain at least the whole set of activation energy, pre-exponential factor and reaction model.

4.4 Conclusions

In this study, vegetable fibers were studied using X-ray diffraction, Fourier transformed infrared spectroscopy and thermogravimetry analysis. Higher crystallinity was found for curaua, kenaf and jute, respectively. The frequency factor of the fibers and the apparent activation energy were observed to be nearly independent of the heating rate used. The compensation effect relationship was determined and vegetal fibers containing higher activation energies also showed higher frequency factor values. This may have occurred due to their similar reactivity. Finally, the Criado reduced method showed that all fibers followed the D (diffusion) and F1 (random nucleation followed by instantaneous growth of nuclei) degradation mechanism. The conducted study of the decomposition activation energy contributes to the understanding of thermal decomposition stability of natural fibers used for polymer composites.

4.5 References

- 1- Almeida Júnior JHS, Ornaghi Júnior HL, Amico SC, Amado FDR (2012) Study of hybrid intralaminar curaua/glass composites. *Mater Design* 42:111-117.
- 2- Aquino EMF, Sarmiento LPS, Oliveira W, Silva RV (2007) moisture effect on degradation of jute/glass hybrid composites. *J Reinf Plast Compos* 26:219-233.
- 3- Argawal UP, Reiner RS, Ralph AS (2010) Cellulose I crystallinity determination using FT-Raman spectroscopy: univariate and multivariate methods. *Cellulose* 17(4):721-733. doi:10.1007/s10570-010-9420-z.
- 4- Badía JD, Santonja-Blasco L, Moriana R, Ribes-Greus A (2010). Thermal analysis applied to the characterization of degradation in soil of polyactide: II. On the thermal stability and thermal decomposition kinetics. *Polym Degrad Stabil* 95:2192-2199.
- 5- Carrillo F, Colom X, Suñol JJ, Saurina J (2004) Structural FTIR analysis and thermal characterization of lyocell and viscose-type fibres. *Eur Polym J* 40:2229-2234.
- 6- Clemons CM, and Caulfield DF (2010) Natural fibers. In: Xanthos M (ed) *Functional fillers for plastics*, 2nd edn. Wiley, Weinheim, pp 213-222.
- 7- Dai D, fan M (2011) Investigation of the dislocation of natural fibres by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Vib Spectrosc* 55:300-306.
- 8- Driemeier C, Clligaris GA (2011) Theoretical and experimental developments for accurate determination of crystallinity of cellulose I materials. *J Appl Crystallogr* 44(1):184-192. Doi: 10.1107/S0021889810043955.
- 9- Ebrahimi-Kahrizangi R, Abbasi MH (2008) Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. *T Nonferr Metal Soc* 18:217-221.
- 10- French AD (2013a) Idealized power diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* doi: 10.1007/s10570-013-0030-4
- 11- French AD (2013b) Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index. *Cellulose* 20:583-588.
- 12- Galwey AK (1994) Magnitudes of Arrhenius parameters for decomposition reactions of solids. *Thermochim Acta* 242:259-264.

-
- 13- Galwey AK (1997) Compensation behaviour recognized in literature reports of selected heterogeneous catalytic reactions: aspects of the comparative analyses and significance of published kinetic data. *Thermochim Acta* 294:205-219.
 - 14- Galwey AK (2004) Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations? A literature appraisal. *Thermochim Acta* 413:139-183.
 - 15- Grønli MG, Várhegyi G, Di Blasi C (2002) Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41:4201-4208.
 - 16- Kim U, Eom SK, Wada M (2010) Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. *Polym Degrad Stabil* 95:778-781.
 - 17- L'vov BV (2001) The physical approach to the interpretation of the kinetics and mechanisms of thermal decomposition of solids: the state of the art. *Thermochim Acta* 373:97-124.
 - 18- Órfão JJM, Antunes FJA, Figueiredo JL (1999) Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model. *Fuel* 8:349-358.
 - 19- Poletto M, Pistor V, Zeni M, Zattera AJ (2011) Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes. *Polym Degrad Stabil* 96:679-685.
 - 20- Poletto M, Zattera AJ, Forte MMC, Santana RMC (2012) Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresource Technol* 109:148-153.
 - 21- Romanzini D, Ornaghi Jr. HL, Amico SC, Zattera AJ (2012) Preparation and characterization of ramie-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Mat Res* 15:415-420.
 - 22- Sánchez-Jiménez PE, Pérez-Maqueda LA, Perejón A, Criado JM (2010) Generalized Kinetic Master Plots for the Thermal Degradation of Polymers Following a Random Scission Mechanism. *J. Phys. Chem. A* 114:7868-7876.

-
- 23- Satyanarayana KG, Flores-Sahagun THS, Dos Santos LP, Dos Santos J, Mazzaro I, Mikowski A (2013) Characterization of blue agave bagasse fibers of Mexico. *Composites Part A* 45:153-161.
 - 24- Schwanninger M, Rodrigues JC, Pereira H, Hinterstoisser B (2004) Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vib Spectrosc* 36:23-40.
 - 25- Spinacé MAS, Lambert CS, Feroselli KKG, De Paoli MA (2009) Characterization of lignocellulosic curaua fibres . *Carbohydr Polym* 77:47-53.
 - 26- Teng H, Lin HC, Ho JA (1997) Thermogravimetric Analysis on Global Mass Loss Kinetics of Rice Hull Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res* 36:3974-3977.
 - 27- Teng H, Wei YC (1998) Thermogravimetric Studies on the Kinetics of Rice Hull Pyrolysis and the Influence of Water Treatment. *Ind. Eng. Chem. Res*, 37:3806-3811.
 - 28- Yao F, Wu Q, Lei Y, Guo W, Xu Y (2008) Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polym Degrad Stab* 93:90-98.

Capítulo 5

Dynamic mechanical properties and correlation with dynamic fragility of sisal reinforced composites

Artigo publicado no periódico: *Polymer Composites*, doi:10.1002/PC.22925, 2014.

Dynamic mechanical properties and correlation with dynamic fragility of sisal reinforced composites

Heitor L. Ornaghi Jr.^{1,2}, Ademir J. Zattera², Sandro C. Amico¹

¹PPGEM, Federal University of Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500.
91501-970 Porto Alegre/RS, Brazil.

ornaghijr.heitor@yahoo.com; amico@ufrgs.br

²Postgraduate Program in Processing and Engineering (PGEPROTEC), University of
Caxias do Sul, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130. 95070-560 Caxias do Sul/RS, Brazil.

ajzattera@terra.com.br

Abstract

In this study, the reinforcement effect in sisal/polyester composites containing distinct reinforcement content was studied ranging from fragile to strong classification. The results indicate that the reduced storage modulus changes steadily, and the loss modulus and the $\tan\delta$ peak are broader for composites containing more fiber (dynamically strong composites). As more fiber was incorporated in the resin, lower peak height for the tan delta curve was obtained, which may be indicative of lower energy dissipation due to a greater relative amount of interface. Also, the use of reduced dynamic mechanical curves (similar to dynamic fragility) is an alternative to facilitate the study of the material behavior.

Key-Words: Composite materials; polymer composites; dynamic mechanical analysis.

5.1. Introduction

Composites reinforced with natural fiber have received greater attention in recent years due to their unique characteristics as well lower cost and fiber renewability [1-3]. However, several drawbacks, such as low wettability and poor mechanical properties compared to synthetic fibers have limited their application [4, 5].

The dynamic mechanical analysis is a powerful tool that can be used to understand the macroscopic properties as flexural and impacts strengths [6] with molecular relaxations associated to conformational changes and microscopic deformations occasionate from molecular rearrangements [7, 8], Also, it is of direct relevance to the vibration isolation or the dissipation of the vibration energy in engineering parts, such as cars and buses, for example [8]. Variations in storage modulus of the composite (mechanical response) are sometimes interpreted based on the characteristics of the bulk polymer phase and the fiber/matrix interphase. Also, fiber type and distribution show significant influence on these properties [5].

The dynamic mechanical properties of some materials can be correlated in terms of dynamic fragility; i.e. the molecular motion from the glass transition temperature [9]. Fragility (Angell's empirical classification) [10-12] is related to the manner in which temperature affects the kinetic or thermodynamic properties of such material. So, it has both relaxational (manifested from different levels of departure from Arrhenius kinetics) and thermodynamic (manifested by the different rates at which the excess entropy of the liquid relative to crystal diminishes) manifestations [12]. However, different interpretations must be given for polymers and polymer composite materials. The dynamic fragility of polymers can be visualized from typical features of the dynamic mechanical spectra. For example, strong polymers exhibit a smoothly descending process in the glass transition region and a narrow relaxation area in comparison to fragile ones [13]. For composite materials, it is known that the fiber/matrix interphase restraints molecular motion of the matrix, dissipating a lower amount of energy, leading to smaller relaxation area of the $\tan \delta$ peak. So, it could be expected that the fragility index may be inferred from the fundamental dynamic mechanical curves, i.e. storage, loss and $\tan \delta$ curves.

The dynamic fragility can be calculated according to Angell's concept:

$$m = \frac{d \log \tau}{d(T_g / T)_{T=T_g}} \quad (1)$$

where m is the fragility index, τ is the relaxation time and T_g is the glass transition temperature (calculated from isochronal experiments). According to the equation above, a higher m value refers to higher dynamic fragility.

Also, by using normalized plots, the properties of a variety of substances (from ionic and molecular substances to polymers) can be viewed in a single diagram for improvements in comprehensibility result [14, 15]. There are many examples in the literature of these plots, including the cooperativity T_g -normalized plot (using Equation 1) which may be used to observe the degree of departure of the temperature-dependent relaxation time from the Arrhenius behavior for a particular material [16,17]. The degree of departure can be related with how the properties of determined material are affected by temperature. Different properties, such as entropy [16], relaxation time [17] and heat capacity [18], can be similarly studied aiming to facilitate interpretation of the results. Figure 5.1 shows an adapted Angell plot [adapted from references 10, 19 and 20]. According to the Figure, the fragility behavior can be associated with the potential energy and molecular coordinates of determined substance (landscape). Also, the extent to which the viscosity/relaxation times deviates from the Arrhenius behavior (degree of departure) constitutes the basis of the classification of substances as either strong or fragile. For a substance often considered as the prototypical strong glass-former, the activation energy is almost constant as the temperature increases. This constancy indicates that the underlying mechanism, presumably breaking and reformation of Si-O bonds, applies throughout the entire landscape. On the other hand, the relaxation times/viscosity of *o*-therphenyl OTP – the canonical fragile glass-former – deviates markedly from Arrhenius behavior. This means that the OTP's landscape is very heterogeneous [14, 15]. Generally, a strong glass-former glass former liquid exhibits a low ΔC_p value (lower than $0.1 \text{ J.g}^{-1}\text{K}^{-1}$) while a fragile glass former liquid exhibits a high ΔC_p value (higher than $0.3 \text{ J.g}^{-1}\text{K}^{-1}$) [10]. It is important to mention that the behavior mentioned

above is a general statement. A low value of m (more fragile material) does not necessarily fit a low value of ΔC_p and vice-versa [10].

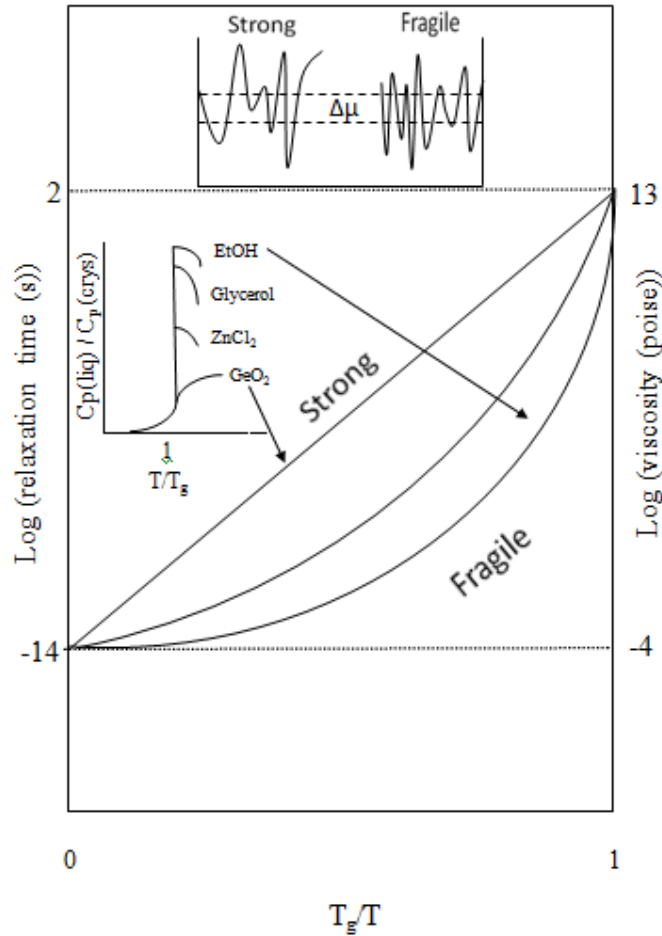


Figure 5.1: Adapted Angell plot representing the fragile and strong behavior of some substances.

For composite materials there is a lack in literature in relation to dynamic fragility studies [21]. For measurement of the dynamic fragility, usually it is used mechanical-statistical models [16, 22]. Aiming to oversimplify and directly correlated this parameter there

is the possibility to afford us an alternative way to choose damping materials according to the strong-fragility scale [13]. The objective of this study is to analyze the reinforcement effect of sisal fibers based on dynamic mechanical properties of their composites with respect to the structural modifications. Also, to correlate fundamental dynamic mechanical data with the dynamic fragility by the reduced storage and loss moduli and tan delta peak. This is due the reduced plot has a similar shape to the Angell plot.

5.2. Experimental

Commercial unsaturated polyester resin Ucefex UC 5530 (supplied by Elekeiroz) was used to prepare the composites. Acetyl acetone peroxide (AAP) and dimethyl aniline, both supplied by Disfibra, were also used. Sisal vegetal fiber (aerial density: 500 g.m^{-2}) was supplied by São Carlos Technology.

Composites were prepared using the resin transfer molding (RTM) technique. Mold-releasing agent (PVA) was applied to the mold before molding. Ortophtalic polyester resin (100mL) was mixed with 1 mL of MEK peroxide (curing agent) and 0.3 mL dimethylaniline (catalyst). In the RTM process, the resin mixture was injected into the closed mold under a positive pressure of 0.5 kg.cm^{-2} and allowed to cure *in situ* for 1 h and rest for 24 h at room temperature. Furthermore, a first post-curing at $80 \text{ }^\circ\text{C}$ for 6h (to ensure that no further chemical modification occurs) and a second post-curing at $120 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2h (aiming to eliminates mechanical residual stress) were performed [23]. Composite sheets were prepared varying the number of natural fiber sheets used (1, 2 or 3 sheets) for the same composite thickness, i.e. the fiber content varied (c.a. 23%, 29% and 38%, respectively). The mats were dried in an oven with air circulation at $105 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min just prior to molding and hot compressed in the following conditions: 10 min, 10 ton and $80 \text{ }^\circ\text{C}$. The composites containing 1, 2 and 3 sheets of vegetal fibers were named S1, S2 and S3, respectively. The viscoelastic properties of rectangular specimens (dimensions: $55 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$) were evaluated using a Q800 TA analyzer setup. Tests were performed in a dual cantilever clamp, from room temperature to 180°C , at a heating rate of 3°C.min^{-1} . An oscillation amplitude of $15 \text{ }\mu\text{m}$ was used for all samples. DMA testes were based on ASTM 7028-07 standard test.

More detailed of the experimental approach to compare dynamic fragility with dynamic mechanical properties can be visualized on Wu's study [13].

5.3. Results and discussion

Figure 5.2 shows the storage modulus as a function of the temperature for the neat resin and the sisal composites. A higher storage modulus was obtained for the matrix in the glassy state, indicating limited influence of the fiber on the stiffness of the composites at low temperatures. With increasing temperature, a clear trend is observed, that is, composites containing higher reinforcement content exhibited a less significant drop in modulus and a higher rubbery modulus [24] since rigidity of the fiber and the fiber/matrix interface are less affected by the temperature than the rigidity of the bulk matrix [5], leading to a decrease in resin mobility at the fiber/matrix interface.

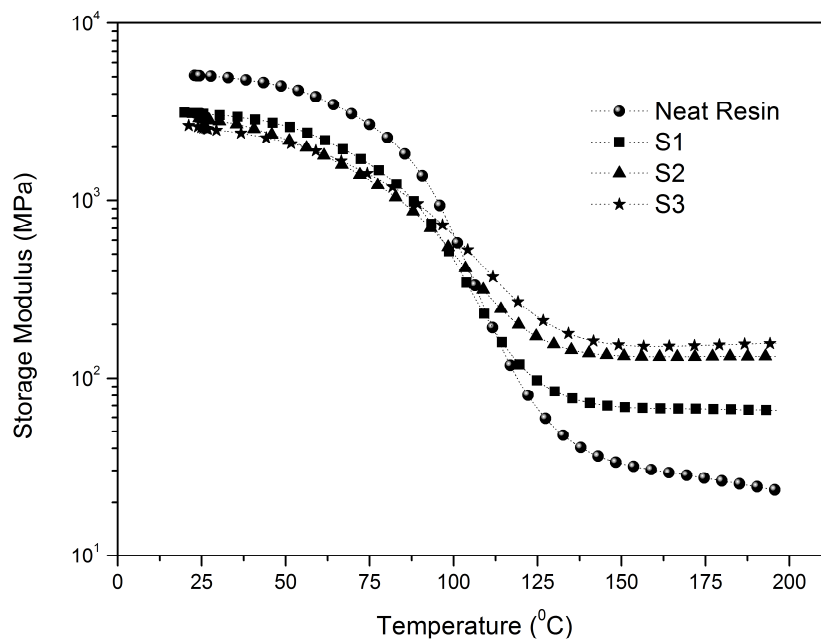


Figure 5.2: Storage modulus curves for the neat resin and the sisal composites with different fiber content.

In all cases, modulus decreases with temperature (as expected). However, the variation in moduli in the glassy and in the elastomeric region for the composites is lower in comparison to the resin. This difference can be attributed to a combination of hydrodynamic effects (viscosity, turbulence and surface tension) of the fibers immersed in a viscoelastic medium and to mechanical restrictions introduced by the reinforcement. As a result, there is a reduction in mobility and flexibility of the matrix [25]. Besides, for unfilled systems (e.g. neat polyester resin), stiffness at high temperatures is determined by the amorphous regions which are responsible for increasing chain mobility. And, with fiber incorporation, there is a relative reduction in the overall amorphous area. Also, there is an increase in interfacial area that is responsible for the stress transferring [5].

The effectiveness of the reinforcement caused by fiber incorporation is better evaluated by the “*C*” coefficient [26], shown in Table 5.1. The dynamic fragility of the system (the variation in rigidity as a function of temperature) can be directly related to this coefficient. A higher drop is seen for the material without reinforcement (neat resin) because the rigidity at higher temperatures is determined by the amorphous regions, as mentioned earlier. Also, the drop in modulus is comparatively lower for the composites containing lower fiber content.

Table 5.1: Effectiveness coefficient reinforcement for the composites studied.

Sample	<i>C</i> (25/50)*	<i>C</i> (25/75)	<i>C</i> (25/100)	<i>C</i> (25/125)	<i>C</i> (25/150)
S1	1.009	1.017	0.846	0.423	0.290
S2	1.128	1.174	0.737	0.226	0.140
S3	1.044	0.974	0.519	0.155	0.109

*the numbers in parentheses represents the temperature values at which the storage modulus was taken.

Fiber incorporation does not necessarily result in significant changes in the average relaxation time. Figure 5.3 shows that damping of the composites is lower in comparison to the neat matrix, and this is because the fibers retain a significant amount of the applied deformational energy, allowing only a small part of it to be dissipated by the interface. Thus, energy dissipation occurs through the interfaces and results in lower dissipation energy for stronger interfaces [4].

Of particular interest is the fact that higher overall properties can be obtained without significant alterations in T_g (108.6, 109.2 and 112.9°C for the S1, S2 and S3 composites, respectively). This means that the glass transition temperature may not provide enough information for classifying the temperature dependence of dynamics in polymer composites [27].

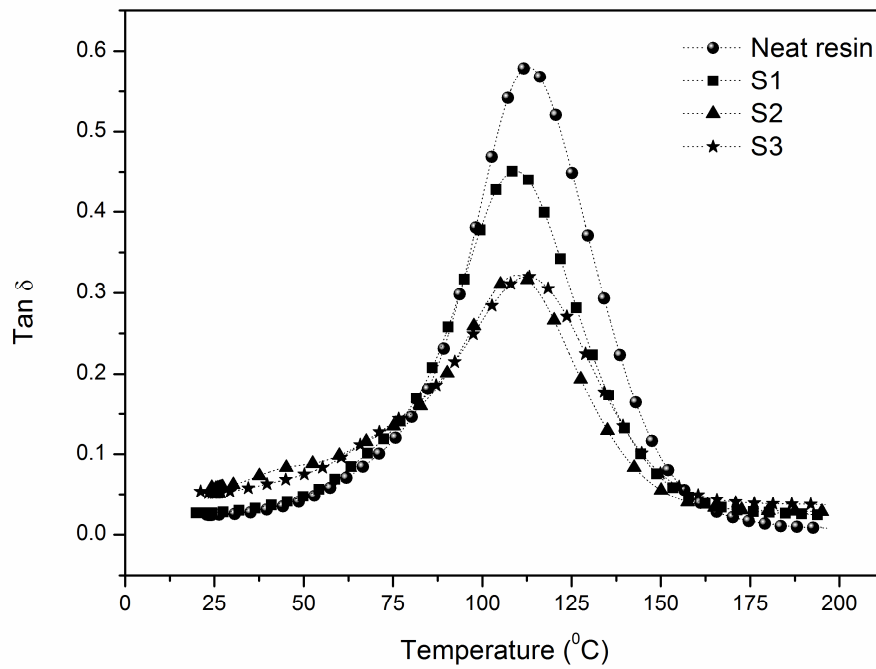


Figure 5.3: Tan delta ($\tan \delta$) curves for the neat resin and the studied composites.

Figure 5.4 shows the plot of peak height of the $\tan \delta$ curves vs volume fiber fraction. In composite materials, this parameter can bring important information about the structure and properties of determined material. It can be noted that the peak height shows a regular decrease with the increase in fiber content. This means that there is greater molecular restriction at the interface and, consequently, the transition from the glassy to the rubbery state occurs slower in comparison to the neat resin. This is indicative of possible suitability to impact applications, for example.

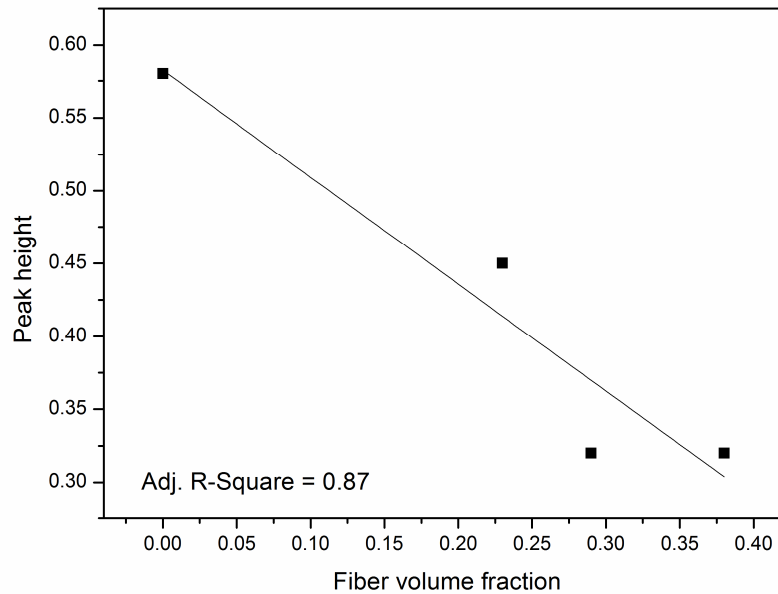


Figure 5.4: Peak height vs fiber volume fraction curve for the studied materials.

For quantitative discussion, three glass transition temperatures, denoted as $T_{g,1}$, $T_{g,2}$ and $T_{g,3}$ were determined, from the storage modulus (E'), the loss modulus (E'') and the $\tan \delta$ curves, respectively [26] (displayed in Figure 5.5). Also, the following parameters were defined $\Delta T2 = T_{g,3} - T_{g,2}$ and $\Delta T3 = T_{g,3} - T_{g,1}$, shown in Table 5.2.

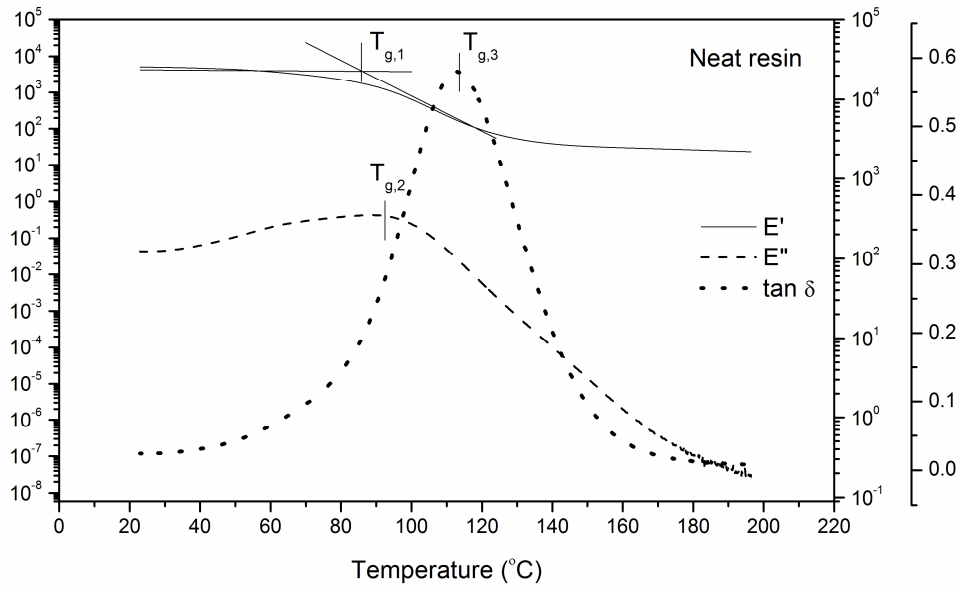


Figure 5.5: Schematic representation used for determining different glass transition temperatures for the studied materials (at 1 Hz).

Table 5.2: Parameters obtained using three different glass transition temperatures for the composites studied.

Sample	$T_{g,1}$	$\Delta T2$	$\Delta T3$
Neat resin	80.69	24.23	32.46
S1	78.02	20.29	31.40
S2	75.12	36.32	34.36
S3	77.16	39.58	35.94

For polymeric materials [13], $\Delta T2$ and $\Delta T3$ decrease from the strong side to the fragile one. For the studied composites, it seems that $T_{g,1}$ parameter decreases as fiber is incorporated in the neat resin. This may be explained considering that $T_{g,1}$ is obtained from the slope intercept where there is greater influence of the chain packing and intermolecular forces. The

ΔT_2 and ΔT_3 parameters show smaller values for more fragile systems. Overall, these values tend to increase as fibers are incorporated in the neat resin, which could mean more dynamically fragile systems [9].

Figure 5.6 exhibits normalized dynamic mechanical properties for the neat resin and the composites obtained at 1 Hz. In this figure, the storage modulus (Figure 6a), the loss modulus (Figure 6b) and the $\tan \delta$ (Figure 6c) are normalized using the storage modulus at the glassy state, the maximum loss modulus and the maximum $\tan \delta$, respectively.

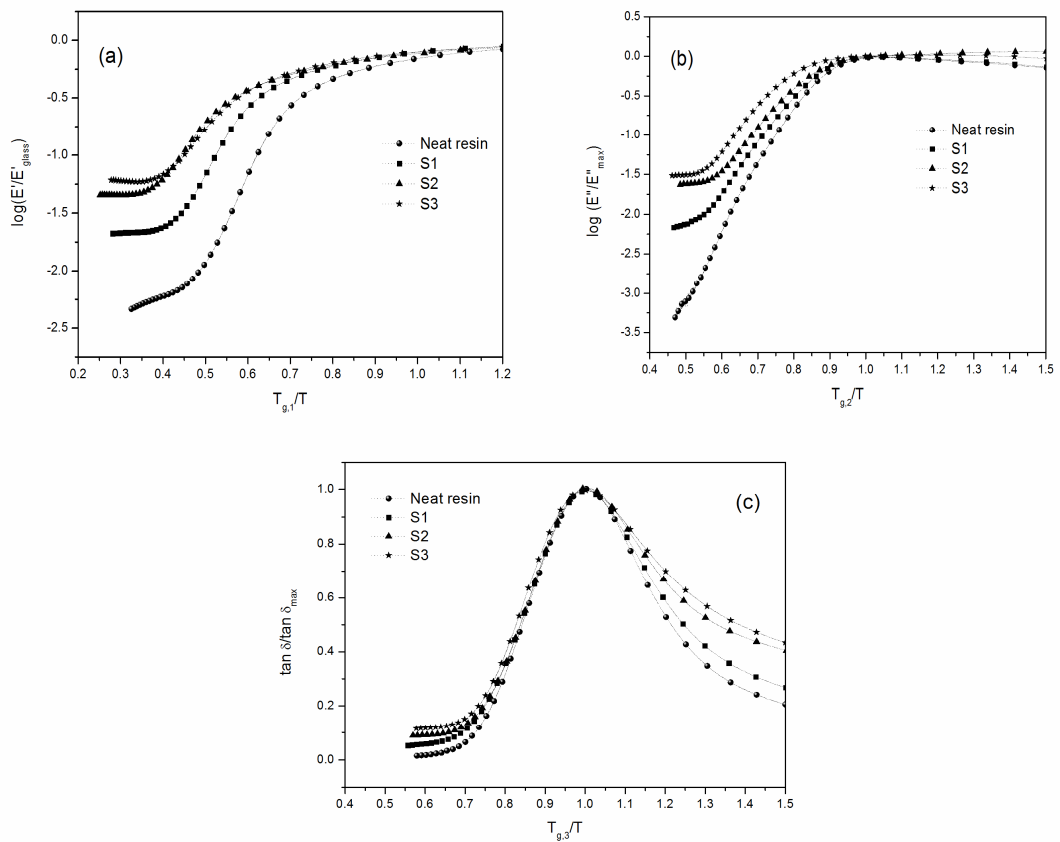


Figure 5.6: Normalized dynamic mechanical spectra of the neat resin and the composites (at 1Hz): a) Storage modulus; b) loss modulus and c) $\tan \delta$. (E'_{max} , E''_{max} and $\tan \delta_{\text{max}}$ are the storage modulus at the glassy state, the maximum loss modulus and the maximum $\tan \delta$, respectively).

Strong glass-liquids forming display a slow descending profile in their storage modulus when passing from the glassy to the liquid state. With the increase in fragility, the storage modulus curve becomes gradually steeper around the glass transition region. The loss modulus and the $\tan \delta$ peak are very wide for strong liquids and quite sharp for fragile liquids. Also, the dynamic mechanical properties of strong liquids are expected to change slowly with temperature, which leads to wide glass transition regions [28]. Differently from polymers, in composite materials the descent process (shown in Figure 6a) is governed by the reinforcement effect (polymer/matrix interface) rather than by cohesive energy or molecular interactions. For polymeric materials, there is no relation between $T_{g,l}$ and the fragility index.

In Figure 6b, greater differences are found in the elastomeric state – differently from the normalized $\tan \delta$ curves. In Figure 6c, greater differences are observed from the maximum dissipation energy in the vitreous state compared to the elastomeric state (which was not expected). Also, greater relaxation areas represent higher dynamic fragility. Since the normalized $\tan \delta$ curves show a similar trend for the studied materials from the glass transition temperature, the dynamic fragility index (m) values (not calculated in this study) are not expected to vary significantly since the $\tan \delta$ curves are commonly used to calculate this index.

5.4. Conclusions

The higher glassy storage modulus and $\tan \delta$ values observed for the neat resin may be due to a more reticulated polymeric system, i.e. a higher crosslinking degree. The glassy state is more influenced by intermolecular forces and the way the chains are packed. Nevertheless, the reinforcement effect can be noted in the glassy-rubber transition by observing the dissipation energy ($\tan \delta$) and the mechanical constraints (elastomeric modulus). The distinguishable overall properties of the composites can be obtained without significant alterations in T_g , as demonstrated in this study. The normalized curves (dynamic fragility) may help materials selection when long-term life is required, and the use of the strong-fragile scale may be an alternative way to choose damping materials.

5.5. References

- 1- L.V. Rossa, L.C. Scienza and A.J. Zattera, *Polym Composite*, **34**, 450 (2013).
- 2- C. Borsoi, K.H. Berwig, L.C. Scienza and A.J. Zattera, *Polym Composite*, **34**, 967 (2013).
- 3- C. Pigatto, J.H.S.Almeida Jr., H.L. Ornaghi Jr., A.L. Rodríguez, C.M. Mahlmann and S.C. Amico, *Polym Composite*, **33**, 2262 (2012).
- 4- D. Romanzini, H.L. Ornaghi Jr., S.C. Amico, A.J. Zattera, *Mater Res*, **15**, 415 (2012).
- 5- H.L. Ornaghi Jr., A.S. Bolner, R. Fiorio, A.J. Zattera, S.C. Amico, *J Appl Polym Sci*, **118**, 887 (2010).
- 6- N. Hameed, P.A. Sreekumar, B. Francis, W. Yang, S. Thomas, *Composites Part A*, **38**, 2422 (2007).
- 7- V.I. Arkhipov, H. Bässler, *J Phys Chem*, **98**, 662 (1994).
- 8- V.I. Arkhipov, H. Bässler, D.V. Khramtchenkov, *J Phys Chem*, **100**, 5118 (1996).
- 9- H.L. Ornaghi Jr., H.S.P. da Silva, A.J. Zattera, S.C. Amico, *J Appl Polym Sci*, **125**, E110 (2012).
- 10- E. Bureau, K. Chebli, C. Cabot, J.M. Saiter, F. Dreux, S. Marais, M. Metayer, *Eur Polym J*, **37**, 2169 (2001).
- 11- F.H. Stillinger, P.G. Debenedetti, *J Chem Phys*, **116**, 3353 (2002).
- 12- J. L. Green, K. Ito, K. Xu, C.A. Angell, *J Chem Phys*, **103**, 3991 (1999).
- 13- J. Wu, G. Huang, L. Qu, J. Zheng, *J Non-Cryst. Solids*, **355**, 1755 (2009).
- 14- C.A. Angell, *Science*, **267**, 1924 (1995).
- 15- P.G. Debenedetti and F.H. Stillinger, *Nature*, **410**, 259 (2001).
- 16- N.T. Qazvini, N. Mohammadi, *Polymer*, **46**, 9088 (2005).
- 17- C.A. Angell, *J Res Natl Inst Stan*, **102**, 171 (1997).
- 18- K.L. Ngai, C.M. Roland, *Macromolecules*, **26**, 6824 (1993).
- 19- C.A. Angell, *Science*, **267**, 1924 (1995).
- 20- C.A. Angell, *Curr Opin Solid St M*, **1**, 578 (1996).
- 21- K. V. Pochiraju et al., *Long-Term Durability of polymeric Matrix Composites*, “Chapter 7”, Springer Science (2012).
- 22- G. Adam, J.H. Gibbs, *J Chem Phys*, **43**, 138 (1965).

-
- 23- D. Romanzini, A. Lavoratti, H.L. Ornaghi Jr., S.C. Amico, A.J. Zattera, *Mater Design*, **47**, 9 (2013).
- 24- J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu and R. J.J. Williams, *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker (2002).
- 25- L. Wang, V. Velikov, C.A. Angell, *J Chem Phys*, **117**, 10184 (2002).
- 26- D. Romanzini, H.L. Ornaghi Jr., S.C. Amico, A.J. Zattera, *J Reinf Plast Comp*, **31**, 1652 (2012).
- 27- L.A. Pothan, Z. Oommen, S. Thomas, *Compos Sci Technol*, **63**, 283 (2003).
- 28- Q. Qin, G.B.Mckenna, *J Non-Cryst. Solids*, **352**, 2977 (2006).

Capítulo 6

Integração dos artigos

O teor de umidade das fibras vegetais é dependente dos principais constituintes químicos das fibras (principalmente hemicelulose) (**Artigo 2**). Esta propriedade deveria refletir diretamente na absorção de água das fibras e na perda de massa correspondente a água (≈ 100 °C), através da técnica de TGA (**Artigo 1 e 2**). Por outro lado, a cristalinidade das fibras é determinante (em teoria) para a estabilidade térmica das mesmas e pode ser obtida diretamente através da técnica de difração de raio-X ou indiretamente através de outras técnicas como TGA e FTIR (**Artigo 2**).

De acordo com o **Artigo 1**, calculou-se o teor de cristalinidade através da integração dos picos de DRX. No **Artigo 2**, verificou-se a contribuição efetiva de cada pico para os cálculos de cristalinidade. Isto é importante por causa dos cálculos de distância interplanar, tamanho dos cristalitos entre outros parâmetros quando existe a necessidade de fazer um processo de deconvolução para separar os picos. No entanto, como uma avaliação visual inicial, o método do **Artigo 1** que consiste na comparação dos primeiro ($2\theta \approx 15$) e segundo ($2\theta \approx 22$) picos pode ser considerado como indicativo do teor de celulose cristalina. Usualmente, picos mais pronunciados são obtidos para amostras com maiores teores de celulose cristalina. Mas quando se necessita um rigor científico maior, o método utilizado no **Artigo 2** é mais adequado.

Conforme citado no **Artigo 1**, maior cristalinidade significa maior estabilidade térmica (em teoria). No entanto, esta relação parece não ser tão simples em se tratando de fibras vegetais. As fibras podem possuir cristalinidades similares, porém cristalitos ordenados de maneira diferente. Então, no **Artigo 2** calculou-se alguns parâmetros adicionais para tentar corroborar os resultados obtidos. Neste caso, utilizou-se o método de Segal. Três parâmetros foram calculados: distância interplanar (d), tamanho dos cristalitos (L) e quantidade de cristalinidade dentro das cadeias (X). O tamanho dos cristalitos mostrou uma tendência. Porém, isto não fornece muitas informações dos aspectos estruturais uma vez que existe uma

não linearidade entre o tamanho dos cristalitos e o grau de cristalinidade calculado pelo método de Segal (**Artigo 2**). O teor de cristalinidade no interior das cadeias seguiu a mesma tendência do tamanho dos cristalitos. Isto pode ser indicativo de uma estrutura mais organizada dentro dos cristalitos da celulose, o que contribui para uma maior intensidade de pontes de hidrogênio, resultando em uma estrutura celulósica mais empacotada (**Artigo 2**).

Conforme descrito no **Artigo 2**, o FTIR foi realizado para correlacionar o teor de celulose e hemicelulose com os resultados de umidade e XRD, uma vez que podemos associar bandas características de absorção dos principais componentes das fibras. Observou-se que a banda da região de 3346 cm^{-1} pode estar associada com hidroxilas contidas na água ou na celulose. Uma maior intensidade de ligações de hidrogênio parece estar associada com maior cristalinidade no interior das cadeias e o grau de cristalinidade com XRD.

O índice de cristalinidade lateral (LOI) – calculado conforme **Artigo 1**, pode ser consequência de um maior empacotamento das cadeias celulósicas uma vez que a fase amorfa está situada entre as cadeias de celulose. Finalmente, o teor de cristalinidade calculado conforme as bandas de absorção A_{1368}/A_{662} corroboraram os resultados obtidos por XRD (**Artigo 2**).

Os resultados obtidos podem ser associados com a estabilidade térmica. Apesar de diferenças obtidas na composição das fibras por XRD e FTIR, todas as fibras mostraram uma região de decomposição térmica máxima similar (**Artigo 2**). As quantidades de celulose e hemicelulose podem ser separadas em modelos independentes através da deconvolução dos principais componentes individuais. Este modelo é interessante por causa do compromisso de simplificação e complexidade desnecessária (**Artigo 2**). Embora o processo de degradação não seja simplesmente uma função de cada fração contribuinte devido às interações entre estas frações, suas identidades básicas são mantidas. Então, torna-se possível fazer a deconvolução da primeira derivada do termograma e separar os três picos principais referentes à celulose, hemicelulose e lignina. Para a área de celulose, os resultados estão conforme os parâmetros calculados de XRD, enquanto os resultados da área de hemicelulose estão corroborando os resultados de absorção referentes à banda na região $1730\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ do espectro de FTIR (**Artigo 2**).

No **Artigo 1**, a aparente energia de ativação, o fator pré-exponencial e o mecanismo de degradação foram estudados. Observou-se que todas as fibras seguiram a tendência de difusão

seguida de nucleação randômica. Os valores de energia de ativação seguiram a tendência dos cálculos de IPDT (conforme proposto inicialmente por Doyle), porém parece não ter muita relação com XRD e FTIR. No **Artigo 2** um efeito de compensação entre o fator pré-exponencial das fibras e a energia de ativação aparente foi observado. Em suma, nenhuma relação do FTIR e XRD com o comportamento térmico foi observado, embora diferenças nos componentes lignocelulósicos tenham sido notadas.

Finalmente, uma das fibras do **Artigo 1** foi escolhida para a fabricação dos compósitos poliméricos com resina poliéster (**Artigo 3**). Em particular, as propriedades dinâmico-mecânicas foram analisadas. Notou-se que houve um aumento do módulo de armazenamento, principalmente na região de transição vítrea (onde uma queda menos abrupta foi observada para os compósitos com mais reforço) e na região elastomérica. As temperaturas de transição vítrea foram obtidas através dos módulos de armazenamento, perda e tan delta para correlacionar com a fragilidade dinâmica dos compósitos. Isto foi obtido através de relações das diferenças destas temperaturas. Ainda, as curvas normalizadas foram criadas para comparação da fragilidade dinâmica (pela semelhança com os gráficos de Angell). As curvas normalizadas parecem ser uma alternativa para escolha do material quando trabalho de longo-prazo é necessário (**Artigo 3**).

Capítulo 7

Conclusões

As fibras vegetais foram estudadas usando as técnicas de XRD, FTIR e TGA. Nos resultados de XRD, as amostras contendo maior celulose cristalina mostraram maiores intensidades nos picos enquanto as outras amostras tiveram picos menos pronunciados. O índice de ordem lateral (LOI) seguiu a mesma tendência dos resultados de XRD, o que significa que há um maior empacotamento das cadeias de celulose para as amostras contendo maior cristalinidade.

As energias de ativação aparentes calculados por FWO, Friedman e Kissinger mostraram resultados similares para todas as fibras estudadas e coincidiram com os cálculos de IPDT. No entanto, os valores obtidos não mostraram correlação com a cristalinidade, como previamente reportado na literatura. O fator de frequência se mostrou independente da taxa de aquecimento utilizada. Uma relação de efeito de compensação foi determinada e as fibras vegetais contendo maiores valores de energia de ativação também demonstraram maiores fatores de frequência. Isto ocorreu devido à similar reatividade. O método de criado reduzido mostrou um mecanismo de degradação tipo D (para uma conversão até 0.5) seguido de um mecanismo de degradação do tipo F1.

Finalmente, informações dos principais componentes individuais das fibras não são suficientes para elucidar o comportamento de degradação térmica e os mecanismos de degradação cinética para as fibras estudadas. Apesar das diferenças observadas utilizando várias técnicas, o comportamento térmico se torna similar no início do processo de degradação. Comportamento distinto foi observado por volta dos 100°C – associado com a volatilização da água, embora componentes de baixa massa molar como extrativos possam degradar em temperaturas por volta dos 200 °C e promover uma degradação mais proeminente das fibras vegetais.

Em relação aos compósitos com fibra de sisal, maiores valores de módulo de armazenamento na região vítrea foram observados para a resina pura devido a um sistema

mais reticulado, ou seja, com um maior grau de ligações cruzadas. O estado vítreo é mais influenciado por forças intermoleculares e a maneira que as cadeias estão empacotadas. O efeito do reforço pode ser notado na transição do estado vítreo para o estado elastomérico pela dissipação de energia ($\tan \delta$) e por restrições mecânicas (módulo elastomérico). De um modo geral, um aumento das propriedades dos compósitos pode ser obtido sem alterações significativas na T_g . As curvas normalizadas parecem ser uma alternativa para escolha do material onde um trabalho de longo termo é necessário. Tem-se assim uma alternativa para escolher os materiais de acordo com a escala de fragilidade dinâmica.

Capítulo 8

Bibliografía

1. ORNAGHI JR. H. L.; BOLNER, A. S.; FIORIO, R.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Mechanical and dynamic mechanical analysis of hybrid composites molded by resin transfer molding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p.887-896, 2010.
2. ROMANZINI, D.; LAVORATTI, A.; ORNAGHI JR. H. L.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites. **Materials and Design**, v. 47, p.9-15, 2013.
3. YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p.90-98, 2008.
4. CARILLO, F.; COLOM, X.; SUÑOL, J. J., SAURINA, J. Structural FTIR analysis and thermal characterization of lyocell and viscose-type fibres. **European Polymer Journal**, v. 40, p.2229-2234, 2004.
5. ROMANZINI, D.; ORNAGHI JR. H. L.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Preparation and characterization of ramie-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. **Materials Research**, v. 15, p.415-420, 2012.
6. BADÍA, J. D., SANTONJA-BLASCO, L.; MORIANA, R.; RIBES-GREUS, A. Thermal analysis applied to the characterization of degradation in soil of polyactide: II. On the thermal stability and thermal decomposition kinetics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p.2192-2199, 2010.

-
7. ALMEIDA JR, J. H. S.; ORNAGHI JR, H. L., AMICO, S. C.; AMADO, F. D. R. Study of hybrid intralaminar curaua/glass composites. **Materials and Design**, v. 42, p. 111-117, 2012.
 8. ORNAGHI JR. H. L.; DA SILVA, H. S. P.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Dynamic mechanical properties of curaua composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p.E110-E116, 2012.
 9. WU, Q.; YAO, F.; XU, X.; MEI, C.; ZHOU, D. Thermal degradation of Rice straw fibres: global kinetic modeling with isothermal thermogravimetric analysis. **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, v. 19, p.670-676, 2013.
 10. QIN, Q.; McKENNA, G. B. Correlation between dynamic fragility and glass transition temperature for different classes of glass forming liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p.2977-2985, 2006.
 11. AMICO, S. C. Permeability and capillary pressure in the infiltration of fibrous porous media in resin transfer moulding. Doctor of Philosophy, University of Surrey, 2000.
 12. ORNAGHI JR., H. L. Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de compósitos híbridos moldados por transferência de resina. Dissertação, UFRGS, 2010.
 13. ANGRIZZANI, C. A. Compósitos laminados híbridos de curauá/vidro: análise mecânica experimental e teórica. Dissertação, UFRSG, 2011.
 14. POLETTO, M. Obtenção e caracterização de compósitos preparados com poliestireno expandido reciclado e pó de madeira. Dissertação, UCS, 2011.
 15. CARVALHO, L. H.; CAVALCANTI, W. Propriedades mecânicas de tração de compósitos poliéster/tecidos híbridos sisal/vidro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 33-37, 2006.
 16. FROLLINI, E.; TRINDADE, W. T.; PAIVA, J. M. F. Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais. **Polímeros**, v. 9, p. 1-9, 1999.
 17. REUßMANN, T., MIECK, K. P., NECHWATAL, A. Developments in the characterization of natural fibre properties and in the use of natural fibers for composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 1273-1279, 2003.

-
18. Da SILVA, H. S. P. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro. Dissertação, UFRGS, 2011.
19. SANGTHONG, S.; PONGPRAYOON, T.; YANUMET, N. Mechanical property improvement of unsaturated polyester composite reinforced with micellar-treated sisal fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, p. 687-694, 2009.
20. SHELDON, R. P. **Composite Polymeric Materials**. Applied Science Publishers. London and New York, 1982.
21. MAZUMDAR, S. K. **Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering**. CRC Press LLC, 2002.
22. JAWAID, M.; ABDUL KHALIL, H. P. S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1-18, 2011.
23. FUKUDA, T., MAEKAWA, Z., FUJII, T. **Advances in Fiber Composite Materials**. Elsevier. Amsterdam-London-New York-Tokyo, 1994.
24. GARTON, A. **Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surfaces**. Hanser Publishers. Munich-Vienna-New York-Barcelona, 1992.
25. NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais – Ciência e Tecnologia**. Editora Edgard Blücher. São Paulo, 2006.
26. OLABISI, O. ROBESON, L. M., SHAV, M. T. **Polymer-Polymer Miscibility**. Academic Press. London, 1979.
27. WOOL, R. P., DWEIB, M. A., O'DONNELL, A. Natural fiber composites with plant oil-based resin. **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 1135-1145, 2004.
28. ROMANZINI, D.; ORNAGHI JR., H. L.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J.; Influence of fiber hybridization on the dynamic mechanical properties of glass/ramie fiber reinforced polyester composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.31, p. 1652-1661, 2012.
29. ALVES, C.; FERRÃO, P. M. C., SILVA, A. J.; REIS, L. G.; FREITAS, M.; RODRIGUES, L. B.; ALVES, D. E. **Journal of Cleaner Production**, v.18, p. 313-327, 2010.

-
30. KAW, A. K. *Mechanics of Composite Materials*. Taylor & Francis Group, Second Edition, 2006.
31. http://www.usp.br/fau/cursos/graduacao/arq_urbanismo/disciplinas/aut0221/Trabalhos_Finiais_2009/Fibras_Naturais.pdf.
32. POLETTO, M., DETTENBORN, J., ZENI, M., ZATTERA, A. J. Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour. **Waste Management**, v. 31, p. 779-784, 2011.
33. KHALIL, H. P. S., HILL, C. A. S. Effect of environmental exposure upon the mechanical properties of coir or oil palm fiber reinforced composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 1322-1330, 2000.
34. GASSAN, J., BLEDZKI, A. K. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 221-274, 1999.
35. ANSELL, M. P., MWASIKAMBO, L. Y. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, p. 2222-2234, 2002.
36. GASSAN, J. A study of fibre and interface parameters affecting the fatigue behaviour of natural fibre composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 33, p. 369-374, 2002.
37. EVANS, W. J., CROSKY, A., RUYS, D. Natural bast fibre structure. **International Journal of Materials and Product Technology**, v. 17, p. 2-10, 2002.
38. KIEKENS, P., VELDE, K. V. Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites. **Composite Structures**, v. 54, p. 355-360, 2001.
39. FARRENT, J. W., BRUCE, D. M., HOBSON, R. N., HEPWORTH, D. G. The use of unretted hemp fibre in composite manufacture. **Composites part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 31, p. 1279-1283, 2000.
40. DRZAL, L. T., MISRA, M., MOHANTY, A. K. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview. **Composite Interfaces**, v. 8, p. 313-343, 2001.

-
41. MISRA, M., DRZAL, L. T., MOHANTY, A. K. Engineered natural fiber reinforced polypropylene composites: influence of surface modifications and novel powder impregnation processing. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 16, p. 999-1015, 2002.
42. CARACHI, J. C., SARTOR, S. M., LEÃO, A. Natural fibers based composites – technical and social issues. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 448, p. 161-177, 2006.
43. LI, Y.; YE, L., MAI, Y. W. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 2037-2055, 2000.
44. SAJKIEWICZ, P.; CARPANETO, L., WASIAK, A. Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate). **Polymer**, v. 42, p. 5365-5370, 2001.
45. FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry**, v.70A, p. 487-523, 1966.
46. BIANCHI, O.; OLIVEIRA, R.V.B.; FIORIO, R.; MARTINS, J. De N.; ZATTERA, A.J.; CANTO, L.B. Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami-Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements. **Polymer Testing**, v.27, p. 722-729, 2008.
47. GRØNLI, M. G.; VÁRHEGYI, G.; Di BIASI, C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. **Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 4201-4208, 2002.
48. HELSEN, L.; Van den BULCK, E. Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromate copper arsenate-treated wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 53, p. 51-79, 2000.
49. TENG, H. S.; LIN, H. C.; HO, J. A. Thermogravimetric analysis of global mass loss kinetics of rice hull pyrolysis. **Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 3974-3977, 1997.

-
50. TENG, H.; WEI, Y. C. Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment. **Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 3806-3811, 1998.
51. ALDRIGHETTI, C.; TASSONE, P.; CIARDELLI, F.; RUGGERI, G. Reduction of the thermal expansion of unsaturated polyesters by chain-end modification. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 346-353, 2005.
52. JANKOVIC, B. The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: Estimation of the density distribution function of the apparent activation energy. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 331-340, 2010.
53. BUREAU, E.; CHEBLI, K.; CABOT, C.; SAITER, J. M.; DREUX, F.; MARAIS, S.; METAYER, M. Fragility of unsaturated polyester resins cured with styrene: Influence of the styrene concentration. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 2169-2176, 2001.
54. GUPTA, P. K. Non-Crystalline solids: Glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, p. 158-164, 1996.
55. GRENET, J.; MARAIS, S.; LEGRAS, M. T. DSC and TSDC study of unsaturated polyester resin. Influence of the promoter content. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 61, p. 719-730, 2000.
56. CRIADO, J. M.; MALEK, J.; ORTEGA, A. Applicability of the master plots in kinetic analysis of a non-isothermal rate. **Thermochimica Acta**, v. 147, p. 377-385, 1989.
57. PATERSON, W. L. Computation of the exponential trap population integral of glow curve theory. **Journal of Computational Physics**, v. 7, p. 187-190, 1971.
58. PÉREZ-MAQUEDA, L.A.; CRIADO, J.M. The accuracy of Senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, p. 909-915, 2000.
59. URBANOVINI E.; POPESCU, C.; SEQAL, E. Improved iterative version of the Coats-Redfern method to evaluate non-isothermal kinetic parameters. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 58, p. 683-700, 1999.

-
60. YANG, Y.S.; LEE, L. J. Microstructure formation in the cure of unsaturated polyester resins. **Polymer**, v. 29, p.1793-1800, 1988.
61. WEI, K. H.; LEE, C. L. Effect of material and process variables on the performance of resin-transfer molded epoxy fabric composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 2149-2155, 1999.
62. DENG, S.; HOU, M.; YE, L. Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data. **Polymer Testing**, v. 26, p. 803-813, 2007.
63. LI, R. Time-temperature superposition method for glass transition temperature of plastic materials. **Materials Science and Engineering A**, v. 278, p. 36-45, 2000.
64. DENG, S.; HOU, M.; LIU, X.; QI, B.; YE, L. Determination of CTEs of cured epoxy and polyester (PET) stitching threads. **Journal of Composite Materials**, v. 45, p. 2071-2081, 2011.
65. LEE-SULLIVAN, P.; DYKEMAN, D. Guidelines for performing storage modulus measurements using the TA Instruments DMA 2980 three-point bend mode I. Amplitude effects. **Polymer Testing**, v. 19, p. 155-164, 2000.
66. SHAO, Q.; LEE-SULLIVAN, P. Guidelines for performing storage modulus measurements using the TA Instruments DMA 2980 three-point bend mode II. Contact stresses and machine compliance.
67. De PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, p. 405-417, 2006.
68. SARKAR, B. K.; RAY, D. Dynamic mechanical and thermal analysis of vinylester-resin-matrix composites reinforced with untreated and alkali-treated jute fibers. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 911-917, 2002.
69. MANIKANDAN, K. C.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibers. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 2519-2529, 2001.

-
70. ORNAGHI JR., H. L.; DA SILVA, H. S. P.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Hybridization effect on the mechanical and dynamic mechanical properties of curaua composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p.7285-7289, 2011.
71. VILAY, V.; MARIATTI, M.; MAT TAIB, R.; TODO, M. Effect of fiber surface treatment and fiber loading on the properties of bagasse fiber-reinforced unsaturated polyester composites. **Composite Science and Technology**, v. 68, p. 631-638, 2008.
72. JOHN, K.; NAIDU, S.V. Tensile properties of unsaturated-based sisal fiber-glass fiber hybrid composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.23, p. 1815-1819, 2004.
73. IDICULA, M.; MALHOTRA, S.K.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v.65, p.1077-1087, 2005.
74. DEBENEDETTI, G.; STILLINGER, F. H. Supercooled liquids and the glass transition. **Nature**, v. 410, p. 259-267, 2001.
75. SAITER, A.; HESS, M.; D'SOUZA, N. A.; SAITER, J. M. Entropy and fragility in vitreous polymers. **Polymer**, v. 43, p. 7497-7504, 2002.
76. ANGELL, C. A. Why $C_1 = 16-17$ in the WLF equation is physical-and the fragility of polymers. **Polymer**, v. 38, p. 6261-6266, 1997.
77. SAITER, A.; BUREAU, E.; ZAPOLSKY, H.; MARAIS, S.; SAITER, J. M. Application of random walk model to the glass transition of unsaturated polyester resins cured with different styrene content. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 307-310, p. 738-743, 2002.
78. DELBREIH, L.; DARGENT, E.; GRENET, J.; SAITER, J. M.; BERNES, A.; LACABANNE, C. Study of poly(bisphenol A carbonate) relaxation kinetics at the glass transition temperature. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 249-254, 2007.
79. ANGELL, C. A. The glass transition. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 1, p. 578-585, 1996.

80. RAULT, J. Origin of the Vogel-Fulcher-Tammann law in glass-forming materials: the α - β bifurcation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 271, p. 177-217, 2000.

81. FERRY, J. D. **Viscoelastic Properties of Polymers**, 3 rd. John Wiley and Sons, Canada, 1980.

82. ANGELL, C. A. The amorphous state equivalent of crystallization: new glass types by first order transition from liquids, crystals, and biopolymers. **Solid State Sciences**, v. 2, p. 791-805.

83. SCHUMELZER, J. W. P.; GUTZOW, I. S. **Glasses and the glass transition**, Wiley-VCH, Germany, 2011.

84. PASCAULT, J. P.; SAUTEAREAU, H.; VERDU, J.; WILLIAMS, R. J. J. **Thermosetting Polymers**, Marcel Dekker, 2002.

Nome do arquivo: Tese três artigos heitor_versao final banca
Diretório: C:\Users\Heitor\Desktop\tese
Modelo: C:\Users\Heitor\AppData\Roaming\Microsoft\Modelos\Normal.dotm
Título:
Assunto:
Autor: Kirov
Palavras-chave:
Comentários:
Data de criação: 10/06/2014 08:37:00
Número de alterações:54
Última gravação: 16/06/2014 10:39:00
Salvo por: Heitor
Tempo total de edição: 312 Minutos
Última impressão: 16/06/2014 10:39:00
Como a última impressão
Número de páginas: 127
Número de palavras: 29.135 (aprox.)
Número de caracteres: 157.335 (aprox.)