

Universidade Federal de Santa Catarina
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Felipe Darabas Rzatki

**MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE FIBRA NATURAL
INORGÂNICA PARA UTILIZAÇÃO COMO REFORÇO EM
POLI(TEREFALATO DE BUTILENO)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis

2012

Ficha BU

Felipe Darabas Rzatki

**MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE FIBRA NATURAL
INORGÂNICA PARA UTILIZAÇÃO COMO REFORÇO EM
POLI(TEREFALATO DE BUTILENO)**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de Concentração Polímeros, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Guilherme M. O. Barra, Dr.
Orientador – EMC/UFSC

Prof. Antônio P. N. de Oliveira, Dr.
Coordenador – PGMAT/UFSC

Banca examinadora:

Prof. Gean V. Salmoria, Dr.
EMC/UFSC

Prof. Alfredo T. N. Pires, Dr.
QMC/UFSC

Prof. Marcos A. d'Ávila, Dr.
Unicamp

Florianópolis, 2012

À minha mãe, Ivone Darabas

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao Professor Guilherme Barra pela liberdade na condução de todos os trabalhos realizados, assim como pela paciência e dedicação durante a discussão dos resultados apresentados nesta dissertação.

Ao Professor Aloisio Nelmo Klein, Cristiano Binder e demais integrantes e amigos da equipe LabMat por terem me acolhido ao longo destes 2 anos.

Ao Professor Antônio Pedro Novaes e ao Rogério Campos, representantes do PGMAT, pelo auxílio nos assuntos envolvendo a pós-graduação.

Ao doutorando Rafael Arenhart e ao aluno Pedro Rocha pelo auxílio e dedicação durante a realização dos experimentos e discussão dos resultados apresentados nesta dissertação.

A empresa Whirlpool-Embraco e a CAPES pelo financiamento de toda a pesquisa.

A Thais Santos, minha namorada, amiga e companheira, por ter me animado e feito companhia, mesmo que pelo telefone, durante todo o período de redação desta dissertação.

Aos meus familiares por todo o apoio e incentivo.

Enfim, a todas as demais pessoas que contribuíram para minha formação neste curso de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, a minha sincera gratidão.

RESUMO

As inovações na engenharia de superfície/interface são as vertentes mais promissoras no mercado de materiais compósitos. Adicionalmente, seguindo a tendência global pela busca incessante de sustentabilidade, a indústria tem investido intensamente em pesquisas e desenvolvimento (P&D) de novas matérias-primas provenientes de fontes naturais e renováveis, com grande potencial econômico para serem utilizadas como cargas de reforço em matrizes poliméricas destinadas às aplicações de engenharia. As fibras naturais de sílica amorfa (FNSA) inserem-se neste contexto sob todos os pontos de vista, seja econômico ou técnico, uma vez que alia versatilidade de processo, estabilidade termoquímica, baixa toxicidade e capacidade de reforço em matrizes poliméricas, bem como ser proveniente de uma fonte renovável e abundante em território nacional. O presente trabalho visa investigar a viabilidade de utilização das FNSA como agente de reforço de matrizes de polímeros de engenharia através de modificações na química de superfície dessas fibras, e assim alavancar o seu potencial como uma alternativa para substituir as fibras curtas de vidro em aplicações industriais. A modificação de superfície das FNSA foi realizada através do tratamento com diferentes agentes de acoplamento do tipo silano, os quais tem como função aumentar a adesão na interface entre fibras/matriz, e conseqüentemente, das propriedades mecânicas do compósito final. O PBT foi selecionado como matriz devido a sua conhecida facilidade de processamento, mesmo após a incorporação de grandes quantidades de aditivos. A modificação das FNSA foi avaliada a partir da análise termogravimétrica acoplada à espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. A resistência mecânica e morfologia dos compósitos foi investigada por ensaios de tração e microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de correlacionar qual das modificações foi a mais eficiente. Os resultados mostraram que a resistência à tração dos compósitos com fibras modificadas é 40% superior ao material base puro.

Palavras chave: Compósitos poliméricos, fibras curtas naturais de sílica amorfa, agentes de acoplamento, termoplástico de engenharia.

ABSTRACT

Surface/interface engineering is the most promising area at the materials composites market. Additionally, following the global trends for development of sustainable products and process, industries have sponsored research and development of new natural raw materials aiming applications as fiber reinforced engineering products. Natural amorphous silicate short fibers (FNSA) achieves all this requirements, either economic or technical, once it's match easy manufacturing, thermo-chemical stability, low toxicity, reinforce ability, likewise being extracted from renewable sources which is abundant throughout Brazilian territory. This work aims to investigate FNSA viability as reinforce agent of thermoplastics engineering polymers. Different surface modifications were performed in order to improve interface adhesion between matrix and FNSA, and consequently improve mechanical properties, driving this composite as an alternative for regular short glass fibers at industrial applications. The surface treatments of FNSA were applied with silane coupling agents provided with different organofunctional groups. PBT was chosen as matrix due its easy manufacturing process even after incorporation of heavy additives loads. The surface chemistry after modification were evaluated through thermogravimetric analyses coupled to a Fourier transformed infrared spectroscopy equipment. Mechanical resistance and composite morphology were investigated through tensile tests and image analyses by electronic scanning microscope. Finally, tensile strength of modified fibers reinforced PBT was 40% higher than neat PBT.

Keywords: Polymeric composites, thermoplastics, natural amorphous silicate short fibers, coupling agents, engineering thermoplastics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Transferência de tensões em função do comprimento da fibra (RABELO, 2000).	29
Figura 2 Fractografia ilustrando diferentes níveis de adesão entre matriz e cargas (LAURA, et. al. 2002).	29
Figura 3 Morfologia das FNSA, imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura (Arquivo do autor).	33
Figura 4 Estrutura química de agentes alcoxissilano (XIAMATER).	35
Figura 5 Mecanismos de formação de ligações primárias entre silano e substrato inorgânico (adaptada de XIAMETER).	36
Figura 6 Visão geral de superfície modificada por agentes silano (BORUP, 2008).	36
Figura 7 Silanos dotados de diferentes grupos organofuncionais utilizados em silanos (adaptada de XIAMATER)	37
Figura 8 Estrutura química da unidade de repetição do poli(tereftalado de butileno).	38
Figura 9 Corpo de prova utilizado para ensaios de tração (arquivo do autor).	42
Figura 10 Sistema de acoplamento STA e FTIR. (adaptada de NETZSCH)	42
Figura 11 Análise termogravimétrica (sup.) e termogravimétrica diferencial (inf.) em atmosfera inerte das FNSA sem e com tratamento com agentes silanos.	45
Figura 12 Análise termogravimétrica durante aquecimento em atmosfera oxidante das FNSA sem e com tratamento com agentes silanos.	46
Figura 13 Mapa 3D do espectro de infravermelho dos gases produzidos durante ensaio termogravimétrico com FNSA sem tratamento superficial. As bandas contínuas observadas a partir de 5680 s com número de onda entre 4000 e 3500 cm^{-1} e entre 2000 e 1250 cm^{-1} são provenientes da troca de atmosfera de ensaio.	47
Figura 14 Espectros de infravermelho dos gases produzidos aos 900, 2039 e 6637 s da análise termogravimétrica realizada nas FNSA sem tratamento. O espectro em 6637 s teve sua linha base ajustada para a atmosfera de oxigênio, o que não pode ser realizado no mapa 3D ilustrado na figura 13.	47
Figura 15 Mapa 3D do espectro de infravermelho dos gases produzidos durante ensaio termogravimétrico com FNSA tratadas com aminosilanos (A), oligossilanos (B) e epoxissilanos (C). As bandas contínuas observadas a partir de 5500 s com número de onda entre 4000 e	

3500 cm ⁻¹ e entre 2000 e 1250 cm ⁻¹ são provenientes da troca de atmosfera de ensaio.....	49
Figura 16 Espectros de infravermelho dos gases produzidos aos 814 s (A) e 2039 s (B) durante análise termogravimétrica realizada nas FNSA tratadas com aminosilanos, oligosilanos e epoxisilanos. Os tempos de 814 e 2039 s correspondem, respectivamente, às temperaturas de 260 e 700 °C da etapa de aquecimento em atmosfera inerte.	50
Figura 17 Espectros de infravermelho dos gases produzidos aos 1332 s (A) e 1660 s (B) durante análise termogravimétrica realizada nas FNSA tratadas com aminosilanos, oligosilanos e epoxisilanos. Os tempos de 1332 e 1660 s correspondem, respectivamente, às temperaturas de 450 e 570 °C da etapa de aquecimento em atmosfera inerte.	51
Figura 18 Variação da intensidade da banda 2357 cm ⁻¹ em função da temperatura ao longo das etapas de aquecimento em atmosfera inerte (A) e oxidante (B) obtidas durante o ensaio termogravimétrico das amostras FNSA sem tratamento e após tratamento com aminosilanos, oligosilanos e epoxisilanos.....	53
Figura 19 Termograma de sílica Kiesegel 60 (adaptado de Vasant et. al. 1995).....	54
Figura 20 Curvas tensão deformação (A) e ampliação da região elástica (B).....	58
Figura 21 Curvas tensão deformação de compósitos a base de PBT reforçados por FNSA sem tratamento assim como FNSA tratadas com epoxisilanos, aminosilanos e oligosilanos. Uma amostra comercial de PBT reforçado com fibras de vidro é utilizada como referência.....	60
Figura 22 Fratura dos compósitos reforçados por 10 % em volume de FNSA sem tratamento.	62
Figura 23 Esquema ilustrando sequência de descolamento das fibras (A, B e C) e coalescimento dos vazios (D) os quais são seguidos pela fratura catastrófica do compósito (E).	63
Figura 24 Fratura dos compósitos reforçados por 10 e 20 % em volume de FNSA sem tratamento (F10 e F20 respectivamente), 20 % em volume de FNSA tratadas com oligosilanos (FO), aminosilanos (FA) e epoxisilanos (FE) e amostra comercial CELANEX® 3300 (FV).....	65
Figura 25 Fractografias ilustrando região com deformação plástica observada em compósito reforçado com 20% em volume de FNSA sem tratamento (F20) e tratadas com oligosiloxanos (FO), aminosilanos (FA) e epoxisilanos (FE).	66
Figura 26 Fractografias ilustrando região de clivagem da matriz observada em compósito reforçado com 20% em volume de FNSA sem	

tratamento (F20) e tratadas com oligosiloxanos (FO), aminosilanos (FA) e epoxisilanos (FE).....	67
Figura 27 Fratografia de compósito reforçado por 30 % em massa (aproximadamente 20 % em volume) de fibras de vidro comerciais (FV).....	68
Figura 32 Variação de calorimetria (A) e perda de massa (B) em função da temperatura para as amostras PBT puro (F00), 20% em volume de FNSA (F20) e 20% em volume de FNSA modificada com grupo organofuncional epóxi (FE).	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Consumo global de fibras avançadas e fibras de vidro do tipo E (ROBERT, 2007).	31
Tabela 2 Composição das FNSA e fibras de vidro do tipo E e S (ESPER, 2000; BARRA, 2004).....	32
Tabela 3 Propriedades de compósitos de PBT com fibra de vidro (GE, 1995 apud RABELLO, 2000).	38
Tabela 4 Agentes Silanos.	39
Tabela 5 Composição dos compósitos estudados.....	40
Tabela 6 Propriedades mecânicas de PBT puro e PBT carregado com diferentes concentrações de FNSA sem tratamento.	58
Tabela 7 Propriedades mecânicas dos compósitos a base de PBT reforçados por FNSA sem tratamento, FNSA tratadas com epoxisilanos, aminosilanos e oligosilanos, e amostra comercial de PBT reforçado com fibras de vidro utilizada como referência.	60
Tabela 8 Propriedades termofísicas de PBT puro (F00), 20% em volume de FNSA (F20) e 20% em volume de FNSA modificada com grupo organofuncional epóxi (FE).	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FNSA – Fibra natural de sílica amorfa

FNSAt – Fibra natural de sílica amorfa tratada

PBT – Poli(tereftalato de butileno)

TG – Análise termogravimétrica

DTG – Análise termogravimétrica diferencial

FTIR – Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier
(*Fourier transform infrared spectroscopy*)

DSC – Calorimetria diferencial de varredura (*differential scanning calorimetry*)

Lc – Comprimento crítico

HDT – Temperatura de distorção térmica (*Heat deflection temperature*)

FV – Compósito CELANEX® 3300 fornecido pela TICONA

FA – Compósito com fibra natural de sílica amorfa modificada com SIVO 214

FG – Compósito com fibra natural de sílica amorfa modificada com GLYMO

FO – Compósito com fibra natural de sílica Amorfa modificada com 1146

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	23
1.1	OBJETIVOS	25
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	27
2.2	REFORÇOS FIBROSOS.....	28
2.2.1	<i>Mecanismos de Reforço</i>	<i>28</i>
2.2.2	<i>Mercado</i>	<i>30</i>
2.2.3	<i>Fibras Naturais de Silica Amorfa (FNSA).....</i>	<i>32</i>
2.3	INTERFACE	33
2.3.1	<i>Agentes Silanos</i>	<i>35</i>
2.4	POLI(TEREFTALATO DE BUTILENO)	38
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1	MATERIAIS.....	39
3.2	PROCEDIMENTOS DE FABRICAÇÃO	40
3.2.1	<i>Tratamento das Fibras</i>	<i>40</i>
3.2.2	<i>Preparação do Compósito</i>	<i>41</i>
3.3	PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO	42
3.3.1	<i>Avaliação da Estabilidade Térmica das FNSA/FNSAt</i>	<i>42</i>
3.3.2	<i>Avaliação do Comportamento Mecânico dos Compósitos</i>	<i>43</i>
3.3.3	<i>Avaliação da Adesão Interfacial das FNSA/FNSAt em PBT.....</i>	<i>44</i>
3.3.4	<i>Avaliação do Comportamento Termofísico dos Compósitos</i>	<i>44</i>
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DAS FNSA	45
4.1.1	<i>Liberção de Vapor de Água</i>	<i>54</i>
4.1.2	<i>Liberção de Compostos Orgânicos</i>	<i>55</i>
4.1.3	<i>Superfície</i>	<i>57</i>
4.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS	58
4.2.1	<i>Análise da Fratura</i>	<i>62</i>
4.3	PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS	70
5.	CONCLUSÕES	73
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	77

1. INTRODUÇÃO

Seguindo a tendência global pela busca de produtos e processos sustentáveis, indústrias têm investido na pesquisa e desenvolvimento de novas matérias-primas naturais para aplicações de engenharia. As fibras naturais de sílica amorfa (FNSA) inserem-se neste contexto sob todos os pontos de vista, seja econômico ou técnico, uma vez que aliam boa processabilidade, estabilidade termoquímica, baixa toxicidade e capacidade de reforço em matrizes poliméricas, bem como serem extraídas de uma fonte renovável e abundante em território nacional. Diferentemente de outras fibras naturais, as FNSA possuem morfologia, propriedades mecânicas e químicas similares às fibras de vidro curtas, elevando o seu potencial como alternativa para aplicações industriais (ESPER, 2000; BARRA, 2004).

Trabalhos realizados por Barra et. al. (2004, 2006) e Martins et. al. (2008) comprovaram a eficácia das FNSA como agentes de reforço elevando a resistência à tração de matrizes de poliuretano e epóxi, respectivamente. Por sua vez, Segatelli et. al. (2010) utilizaram as FNSA como agente de reforço em matriz de poliamida 6 tenacificada por borracha de etileno-propileno-dieno, obtendo como resultado o aumento de rigidez sem comprometer a tenacidade da blenda.

Segundo Dibenedetto (2001), o mecanismo de reforço mecânico promovido por fibras e demais cargas depende da estabilidade da região interfacial entre matriz polimérica e a superfície da carga. Esta estabilidade é função da magnitude das forças de adesão presentes nesta interface. Modificações na interface podem ser realizadas através do tratamento das cargas ou polímero (RABELLO, 2000). Silva et. al. (2005) e Segatelli et. al. (2012) modificaram as FNSA com o agente vinil-trimethoxi silano (VTMS) e as utilizaram como agente de reforço em borrachas de silicone e polipropileno, enquanto Pizzitola (2011) modificou as FNSA com 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) e as utilizou como agente de reforço em polipropileno modificado com anidrido maleico. Como resultado, foi observada uma melhora no desempenho mecânico após tratamento das fibras, onde a resistência à ruptura dos compósitos aumentou de 20 a 30%. Contudo, os valores de resistência à ruptura observados nestes trabalhos ainda estão aquém dos obtidos em compósitos reforçados por fibras sintéticas comerciais de baixo custo como fibras de vidro curtas (tipo E).

Laura et. al. (2002) avaliaram o efeito da composição química da superfície de fibras de vidro no comportamento mecânico de

compósitos a base de poliamida 6 tenacificada por borracha de etileno-propileno e reforçada por fibras de vidro curtas. A composição química da superfície das fibras de vidro foi alterada através da modificação superficial com agentes silanos providos de diferentes funções orgânicas. Compósitos com fibras modificadas com funções anidrido e hidrocarbonetos apresentaram, respectivamente, resistência a ruptura de 80,5 e 53,4 MPa, i. e. uma variação de 63%. Entretanto, mesmo apresentando diferenças significativas na adesão entre fibras e matriz, compósitos com fibras modificadas por funções anidrido e epóxi apresentaram tensão de ruptura semelhante. Este comportamento segue a relação:

$$\sigma = \frac{L}{d} \times \tau \times 2$$

onde: σ é tensão máxima aplicada às fibras, L é o comprimento, d é o diâmetro, e τ é a força de adesão na interface. Sendo assim, a tensão resultante do produto do comprimento (normalmente entre 0,5 e 1 mm para fibras de vidro curtas) com a força de adesão na interface, tanto para anidrido como para epóxi, foi suficiente para estressar as fibras de vidro curtas no seu limite (σ_{\max}) de resistência, i. e. melhorias na adesão não apresentaram efeito na resistência a ruptura do compósito após o reforço promovido pelas fibras de vidro alcançar o seu limite de eficiência (σ_{\max}). As FNSA apresentam comprimento médio de 0,2 mm o que leva o comportamento mecânico de compósitos por elas reforçados a ser sensível a uma maior faixa de forças de adesão interfacial do que os reforçados por fibras de vidro convencionais.

O presente trabalho tem como objetivo investigar a viabilidade de utilização de FNSA como alternativa às fibras de vidro curtas na fabricação de compósitos termoplásticos para aplicações estruturais. Para isto, a composição química da superfície das FNSA foi modificada através da incorporação de agentes de acoplamento do tipo silano dotados de funções epóxi e amina, assim como um oligosiloxano, de forma a elevar as forças de adesão entre fibras e a matriz, e consequentemente, a resistência à ruptura do compósito final. Compósitos a base de poli (tereftalato de butileno) (PBT) ocupam uma posição de destaque na fabricação de componentes estruturais complexos devido a sua facilidade de processamento, mesmo após a adição de grandes quantidades de fibras e/ou partículas, e por isso, foi selecionado como matriz para a fabricação dos compósitos em estudo.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi à obtenção de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais de sílica amorfa (FNSA).

Os objetivos específicos do presente trabalho foram:

- a) Investigar o efeito da concentração de FNSA não modificadas nas propriedades mecânicas de compósitos através de ensaios mecânicos de tração;
- b) Avaliar a composição química de superfície das FNSA antes e após modificações com silanos;
- c) Determinar qual grupo organofuncional presente nos silanos testados que proporciona maior adesão na interface entre FNSA e PBT e consequentemente maior transmissão de esforços mecânicos entre as fibras e matriz;
- d) Identificar os mecanismos de fratura presentes nos compósitos reforçados por FNSA e nos compósitos comerciais reforçados por fibras de vidro;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósito é uma mistura física imiscível de dois ou mais materiais, a qual apresenta como propriedades uma combinação das características iniciais de seus constituintes. Os compósitos poliméricos são constituídos por uma matriz polimérica contínua envolvendo fases dispersas, as quais podem ser metálicas, cerâmicas ou até mesmo outros polímeros (CANEVAROLO JR. 2002).

A geometria, distribuição e concentração destes aditivos, bem como sua interação com a matriz, contribuem para as propriedades finais do compósito. Desta forma, os aditivos podem atuar como enchimento para redução de custos ou desempenhar funções específicas como agentes nucleantes, lubrificação, reforço mecânico, propriedades elétricas, estabilidade térmica, química e dimensional (CIMINELLI, 1988). Segundo Rabelo (2000), estes aditivos são classificados pela forma em fibroso ou particulado e de acordo com sua função em ativo (reforço) ou inerte (enchimento).

De acordo com a aplicação do compósito a matriz pode exercer diferentes funções como:

- Proteção da fase dispersa contra ataques químicos ou desgaste mecânico;
- Acabamento superficial;
- Desempenho mecânico (compósitos particulados);
- Resistência ao impacto e flexibilidade (aplicações estruturais).

A composição e estrutura química da matriz e da fase dispersa influenciam no grau de adesão entre fases do compósito. De um modo geral, interfaces instáveis ou forças intermoleculares muito fracas prejudicam as propriedades mecânicas do material, uma vez que a fase dispersa passa a atuar como um vazio na matriz (MALLICK, 1993).

2.2 REFORÇOS FIBROSOS

2.2.1 Mecanismos de Reforço

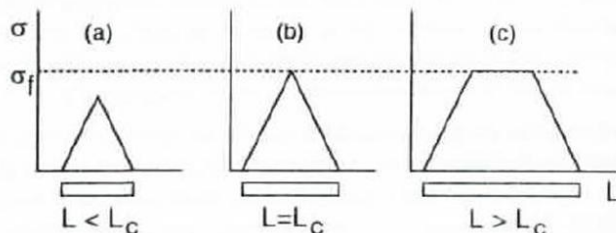
Em compósitos poliméricos, a presença de cargas rígidas restringe a deformação da matriz, de forma que os esforços aplicados são transferidos pela matriz para as fases dispersas através de tensões de cisalhamento na interface. Dependendo da geometria e posicionamento das cargas, a intensidade destas tensões cisalhantes varia de modo a apresentar intensidade máxima em superfícies alinhadas paralelamente aos esforços aplicados. A elevada razão de aspecto (L/D) das cargas fibrosas, bem como a possibilidade de alinhá-las em direções preferenciais, permite que as fibras sejam classificadas como agentes de reforço mais eficientes para matrizes poliméricas. Estes reforços podem ser utilizados na forma de fibras longas (contínuas) ou curtas (descontínuas) (RABELO, 2000).

Fibras longas proporcionam melhor desempenho mecânico, entretanto, sua moldabilidade é limitada. Os métodos de fabricação de compósitos com fibras longas (laminação, pultrusão, moldagem por compactação, entre outros) induzem o alinhamento das mesmas em direções preferenciais. Como resultado, estes compósitos apresentam propriedades altamente anisotrópicas, uma vez que o aumento de rigidez e resistência à tração ocorre preferencialmente na direção das fibras.

Diferentemente das fibras longas, compósitos carregados com fibras curtas podem ser moldados em uma grande variedade de formas, utilizando, inclusive, processos comuns aos plásticos como injeção e extrusão. Dependendo do processo utilizado, pode-se obter estruturas com fibras alinhadas em uma ou mais direções, potencializando o reforço mecânico nessas direções, ou com fibras distribuídas aleatoriamente, possibilitando compósitos com propriedades isotrópicas. Entretanto, para fibras curtas, o reforço mecânico passa a depender também do comprimento das mesmas, e a adesão na interface fibra matriz passa a exercer um papel chave.

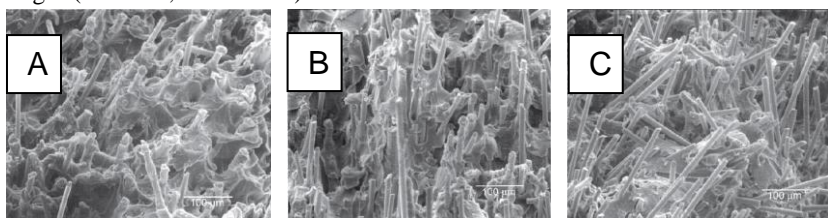
Na extremidade das fibras a transmissão de esforços da matriz para a fibra é deficiente ou nula. Deste ponto, a transmissão de esforços passa a aumentar gradualmente ao longo do corpo da fibra, até atingir um valor máximo. Desta forma, conforme figura 1, reforços fibrosos devem apresentar um comprimento mínimo, denominado de comprimento crítico (L_c), para que os mesmos possam atuar de modo eficiente.

Figura 1 Transferência de tensões em função do comprimento da fibra (RABELO, 2000).



Cargas com comprimento inferior a L_c apresentam comportamento de reforços particulados, onde a deformação da matriz ao redor da carga ou o rompimento da interface matriz/carga é responsável pela fratura do compósito. Cargas com comprimentos superiores a L_c (normalmente $L > 15L_c$), apresentam comportamento de fibras longas, onde o rompimento das fibras é responsável pela falha do compósito. Fibras curtas apresentam comprimento próximo a L_c (tanto superior quanto inferior), podendo assim, falhar pelo rompimento das fibras (figura. 2.A), pela deformação da matriz seguida do rompimento da interface (figura. 2.B) ou pelo rompimento da interface (figura. 2.C) (LAURA, et. al. 2002).

Figura 2 Fractografia ilustrando diferentes níveis de adesão entre matriz e cargas (LAURA, et. al. 2002).



Segundo Callister (1999), o comprimento crítico de uma fibra é função do diâmetro da fibra (d), limite de resistência à tração (σ) e da força de ligação na interface matriz fibra (τ) conforme a equação 2.1:

$$L_c = \frac{\sigma \times d}{2 \times \tau} \quad (1)$$

Finalmente, a eficiência do reforço mecânico promovido por fibras curtas é função de sua orientação, razão de aspecto e resistência da interface matriz/carga. Alterações na resistência da interface podem reduzir o comprimento crítico de uma determinada fibra aumentando a eficiência da mesma, bem como interfaces fracas ou instáveis podem determinar a fratura prematura do componente. Dado a importância das interações na interface matriz/fibra, os fenômenos envolvendo este assunto são descritos detalhadamente na seção 2.3.

2.2.2 Mercado

O atual mercado de compósitos reforçados pode ser dividido em dois tipos: i) compósitos avançados, os quais são utilizados em produtos de alto desempenho e valor agregado e ii) compósitos de baixo custo, que são largamente utilizados em produtos do dia a dia e são empregados, na maioria das vezes, em substituição a outro material, de forma a proporcionar uma melhor relação custo benefício para o produto final.

Quando desempenho é a palavra chave, projetistas e designers buscam utilizar materiais que atendam a uma determinada combinação de propriedades. Desta forma, uma grande variedade de reforços fibrosos encontra-se disponível no mercado, de modo à melhor atender a todas as demandas de projeto, entretanto, a um elevado custo. Os principais reforços fibrosos avançados são:

- Fibras de carbono;
- Fibras de vidro (tipo R, S e T);
- Fibras de aramida (kevlar);
- Fibras orgânicas lineares;
- Fibras de carbetto de boro ou silício.

Diferentemente, o mercado composto pelo segundo cenário é dominado pelas fibras de vidro do tipo E. Esta fibra vem sendo utilizada desde os anos 70, ou seja, o domínio tecnológico da mesma já está difundido no mercado, o que reduz os custos de fabricação e utilização. Vale ressaltar que este mercado possui poucas exigências técnicas, quando comparado ao de alto desempenho, e desta forma o produto de menor custo ganha destaque.

Robert (2007) avaliou o consumo global dos principais reforços fibrosos hoje em uso, seus resultados estão sumarizados na tabela 1.

Neste estudo fica claro o predomínio das fibras de vidro do tipo E, participando de 79,7 % do consumo global de materiais compósitos reforçados. Da mesma forma este estudo demonstrou a relevância das fibras avançadas, que mesmo representando apenas 20,3 % do consumo são responsáveis por 86,1 % do faturamento no setor.

Tabela 1 Consumo global de fibras avançadas e fibras de vidro do tipo E (ROBERT, 2007).

Fibra	Volume (ton.)	Volume (%)	Faturamento (US\$ milhões)	Faturamento (%)
Avançadas	32985	20,3	1511	86,1
Tipo E	130000	79,7	244	13,9

No mercado de alto desempenho novos reforços como nanofibras e nano tubos de carbono vem sendo constantemente estudados (AL-SALEH, et. al. 2011). Adicionalmente, pesquisadores como Davis et. al. (2011) já buscam o aprimoramento destes reforços através da funcionalização de sua superfície, enquanto Jang et. al. (2011) estudam as propriedades mecânicas de compostos híbridos, reforçados por nanofibras de carbono e partículas de SiO₂.

Seguindo as tendências globais pela busca de sustentabilidade e inovações na funcionalização de superfícies, fibras naturais vêm sendo impulsionadas no mercado de reforços de baixo custo. Estas fibras naturais podem trazer vantagens econômicas, sociais e de desempenho, bem como oferecer alternativas para fibras de vidro do tipo E (KU. et. al. 2011; ABDUL KHALIL. Et. al. 2012).

Atualmente, o mercado de fibras naturais é predominantemente ocupado por fibras orgânicas. Estas fibras naturais orgânicas podem ser extraídas dos mais diversos vegetais, podendo citar como exemplo as fibras de algodão, banana, bambu, entre tantas outras. Entretanto, por serem orgânicas, estas fibras apresentam uma baixa estabilidade térmica e baixa processabilidade, sendo utilizadas principalmente como fibras longas. Recentemente, uma microfibras natural e inorgânica de sílica amorfa (FNSA) vem demonstrando potencial para aplicações onde o reforço mecânico por fibras curtas se faz necessário.

2.2.3 Fibras Naturais de Silica Amorfa (FNSA)

As fibras naturais utilizadas neste trabalho são espículas de sílica amorfa, oriundas de depósitos geológicos, denominados espongilitos. Estes depósitos são produtos de precipitações biogênicas realizadas por animais como as esponjas. Estes animais primitivos utilizam as espículas como forma de suporte em sua estrutura. Existem aproximadamente 5000 espécies de esponjas conhecidas com cerca de 150 de água doce. No Brasil os índios já utilizavam misturas de argila e espículas na produção de cerâmica vermelha, e hoje, sedimentos ricos em espículas vêm sendo utilizados com frequência na produção de tijolos como elemento de reforço. (ESPER, 2000; BARRA, 2004).

Por serem de origem natural, estas espículas necessitam passar por processo de beneficiamento, para remoção de alguns contaminantes como matéria orgânica, resíduos de areia, argila e diatomáceas. Após beneficiamento, a composição das FNSA se torna parecida com a composição encontrada em fibras de vidro comerciais, conforme tabela abaixo:

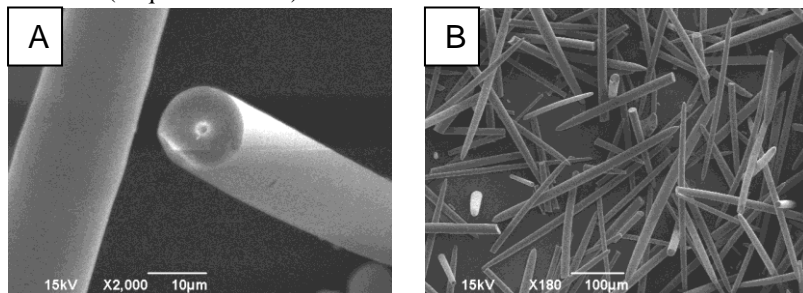
Tabela 2 Composição das FNSA e fibras de vidro do tipo E e S (ESPER, 2000; BARRA, 2004)

Componentes	Fibra de Vidro (E)	Fibra de Vidro (S)	FNSA
SiO ₂	54,5	64,0	84,0
AL ₂ O ₃	14,5	26,0	12,9
MgO	-	10,0	0,3
CaO	17,0	-	>0,1
B ₂ O ₃	8,5	-	-
TiO ₂	-	-	1,2
FeO ₃	-	-	0,9
Outros	-	-	0,6

Quanto à morfologia, as FNSA apresentam dimensões médias de 10 µm de diâmetro e 200 a 600 µm de comprimento (ESPER, 2000). Conforme figura 3 as FNSA apresentam um pequeno capilar (\varnothing 1 µm) ao longo de seu eixo. A presença deste capilar acaba por reduzir a densidade deste material, resultando em valores próximos a 1,7 g/cm³, contra os 2,65 g/cm³ apresentados por fibras de vidro do tipo E. Adicionalmente, a ausência de cantos vivos em suas extremidades (quando não fraturadas), comuns em fibras de vidro curtas, reduz o

efeito de concentração de tensões, podendo melhorar o desempenho mecânico da mesma.

Figura 3 Morfologia das FNSA, imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura (Arquivo do autor).



Avaliações geológicas estimam uma reserva de 5 milhões de toneladas em todo o país. Dado a abundância deste recurso renovável, o desenvolvimento de aplicações para este material apresenta grande potencial econômico (ESPER, 2000).

Conforme exposto na introdução do presente trabalho, autores como Barra (2004, 2006), Martins et. al. (2008), Segatelli et. al. (2010; 2012), Silva et. al. (2005) e Pizzitola (2011) obtiveram sucesso utilizando as FNSA como reforço mecânico em matrizes termoplásticas e termorrígidas. Vale resaltar que todos os autores utilizaram algum tipo de modificação com agentes de acoplamento nas FNSA ou na matriz, e que essas modificações desempenharam papel fundamental no ganho de propriedades mecânicas. Entretanto nenhum dos autores supracitados explorou como alterações nestas modificações podem gerar ganhos na adesão entre fibra e polímero base e, consequentemente, ganhos nas propriedades mecânicas do compósito.

2.3 INTERFACE

A região de contato entre matriz e carga é denominada interface. A integridade e grau de adesão da interface influenciam significativamente nas propriedades finais do material compósito. Sob solicitações mecânicas, a existência de vazios ou instabilidade na interface fragiliza o compósito. Adicionalmente, o valor máximo de tensão que pode ser transferido da matriz para a carga de reforço é

equivalente à resistência a tensões de cisalhamento da interface (DIBENEDETTO, 2001).

A adesão na interface está relacionada com as propriedades químicas e rugosidade das cargas, bem como as conformações moleculares e constituição química da matriz. A combinação destas propriedades pode resultar em diferentes mecanismos de adesão. Segundo Rabelo (2000), os principais mecanismos de adesão são:

- a) Adsorção e molhamento: Um molhamento eficiente da carga pela matriz previne a formação de vazios na interface. Este mecanismo é função das tensões superficiais dos componentes. Este mecanismo não proporciona uma transferência eficiente de solicitações mecânicas. Entretanto, o mesmo pode alterar o estado conformacional das macromoléculas, alterando a temperatura de transição vítrea, e atuar como agente nucleante heterogêneo, auxiliando a cristalização do polímero da matriz.
- b) Interdifusão: Em compósitos poliméricos este mecanismo ocorre quando as cargas são tratadas (pré-cobertas) por um agente de acoplamento polimérico solúvel na matriz. A intensidade deste mecanismo é função das interações moleculares entre a matriz e agente de acoplamento (ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo ou dipolo induzido) e peso molecular do agente modificador (grau de emaranhamento).
- c) Atração eletrostática: Ocorre quando os componentes possuem cargas elétricas opostas, como no caso de interações entre ácido-base e ligações iônicas. A intensidade da ligação dependerá da densidade de cargas elétricas.
- d) Ligações químicas: Este mecanismo é caracterizado pela formação de ligações químicas covalentes entre a carga e a matriz. A intensidade deste mecanismo é definida pela densidade e energia das ligações presentes. Assim como no mecanismo de interdifusão, agentes modificadores podem ser aplicados as cargas de forma a alterar a sua química de superfície e favorecer a formação de ligações covalentes.
- e) Adesão mecânica: É resultado do preenchimento pelo polímero da “microtopografia” existente na superfície das cargas de reforço ou da utilização de cargas com geometria irregular.

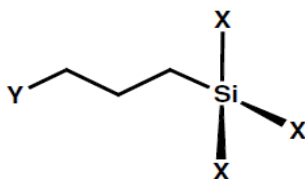
Dos mecanismos expostos acima a interdifusão e a ligação química são as formas mais significativas de se obter reforço. Dado a diferente natureza comumente encontrada entre matrizes (orgânico –

polimérico) e cargas de reforço (inorgânico – cerâmico) a utilização de agentes modificadores tem grande importância no desenvolvimento de compósitos poliméricos.

2.3.1 Agentes Silanos

Os silanos são compostos químicos, baseados no silício, que apresentam dois tipos de reatividade na mesma molécula: uma inorgânica e outra orgânica. Apresentam uma fórmula geral conforme figura 4, onde X é um grupo hidrolisável do tipo alcóxi e Y é um grupo organofuncional (amina, epóxi, vinil,...).

Figura 4 Estrutura química de agentes alcoxissilano (XIAMATER).



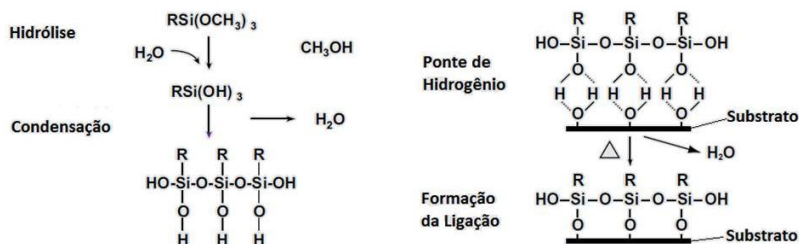
Esta dualidade o permite atuar como agente de acoplamento, integrando matriz e cargas em compósitos poliméricos. Outros agentes de acoplamento estão disponíveis no mercado, entretanto os agentes silanos ganham destaque devido à elevada estabilidade das ligações siloxano (Si-O-R) formadas na interface, prevenindo o desacoplamento durante o envelhecimento e uso do compósito. Outros benefícios provenientes da aplicação de silano são:

- Previne a migração de água para a interface devido a formação de ligações resistentes a hidrólise;
- Melhor molhamento das cargas pela matriz, prevenindo a formação de aglomerados;
- Redução da viscosidade do sistema permitindo a utilização de maiores concentrações de reforços;
- Atua como catalizador em reações de cura e formação de ligações cruzadas.
- Suavizar a superfície das cargas.

Grupos Alcóxi

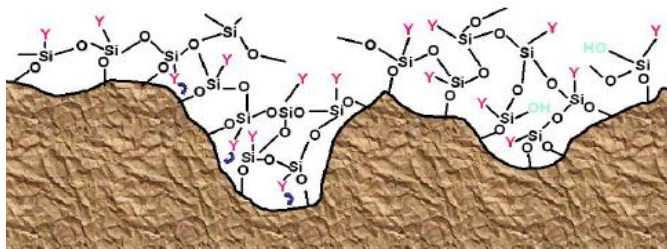
Na presença de água, os grupos alcóxi existentes no silano hidrolisam formando grupos silanóis (figura 5). Estes grupos são altamente reativos e podem condensar com outros grupos silanóis ou com os grupos hidroxila (H-O-R) presentes na superfície de cargas inorgânicas. Ligações siloxano estáveis são formadas com óxidos de alumínio, de zircônia, de titânio, níquel e estanho. Ligações menos estáveis são formadas com os óxidos de boro, ferro e carbono. Óxidos provenientes de metais alcalinos e carbonatos não formam ligações estáveis com grupos siloxano (ARKLES, 2006).

Figura 5 Mecanismos de formação de ligações primárias entre silano e substrato inorgânico (adaptada de XIAMETER).



A condensação de grupos silanóis entre silanos acaba por formar uma rede de ligações siloxano (Si-O-Si) altamente estáveis, a qual recobre toda a superfície (figura 6), impermeabilizando a carga inorgânica.

Figura 6 Visão geral de superfície modificada por agentes silano (BORUP, 2008).

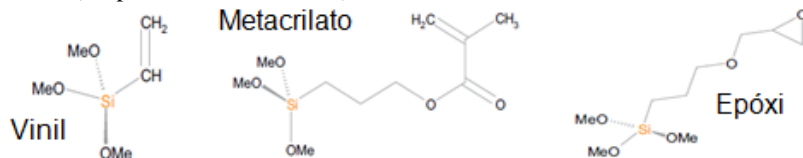


Grupos Organofuncionais

Conforme mencionado anteriormente, para materiais compósitos, os grupos organofuncionais podem elevar o grau de adesão da interface através da formação de ligações primárias e de mecanismos de interdifusão. A intensidade destes mecanismos é função da reatividade entre os grupos funcionais presentes no agente silano (figura 7) e matriz polimérica.

Em polímeros termorrígidos, a adesão ocorre, normalmente, com a formação de ligações covalentes, entre os grupos organofuncionais do agente silano com os grupos funcionais do precursor monomérico, de elevada reatividade, da matriz polimérica. Diferentemente, em polímeros termoplásticos, os grupos organofuncionais devem reagir diretamente com o polímero e não com o precursor monomérico, o que reduz a reatividade do sistema.

Figura 7 Silanos dotados de diferentes grupos organofuncionais utilizados em silanos (adaptada de XIAMATER)

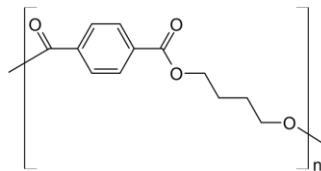


Termoplásticos como polidienos, poli(cloreto de vinila), polisulfeto de fenileno, acrílicos, anidrido maleicos, entre outros, possuem sítios reativos na cadeia principal ou nos grupos laterais e possibilitam a formação de ligações covalentes ao longo da cadeia. Já termoplásticos polimerizados por reações de condensação como poliamidas, poliésteres, policarbonatos e polisulfonas, aparentemente não apresentam oportunidades para a formação de ligações covalentes com o substrato, contudo, este grupo resulta nos compósitos com melhor resistência mecânica. Isto ocorre devido à introdução de grupos de alta energia (presentes no agente silano) potencializando a formação de ligações de hidrogênio com o polímero da matriz. Adicionalmente, o pequeno peso molecular destes polímeros (maior concentração de grupos terminais de reação de polimerização, normalmente H-O-) favorece que ocorra formação de ligações primárias entre os grupos nas extremidades da cadeia polimérica com os grupos organofuncionais reativos presentes nos silanos (ARKLES, 2006).

2.4 POLI(TEREFTALATO DE BUTILENO)

O poli (tereftalato de butileno) (figura 8) é um polímero de engenharia, muito empregado em aplicações estruturais, principalmente quando formas complexas são exigidas, devido sua facilidade de processamento mesmo quando carregado com reforços fibrosos. É um termoplástico semicristalino, da classe dos poliésteres e apresenta uma cinética de cristalização alta. Além disso, o PBT tem uma estabilidade química considerável, sendo ele resistente a solventes. Apresenta excelente estabilidade dimensional o que favorece sua injeção em moldes. Sua temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea encontram-se, respectivamente, nos intervalos de 222 a 232 °C e 30 a 60 °C. Adicionalmente, sua entalpia de fusão é de 21,2 kJ mol⁻¹ (96,36 J.g⁻¹) (POLYMER DATA HANDBOOK, 1999).

Figura 8 Estrutura química da unidade de repetição do poli(tereftalado de butileno).



O PBT normalmente é utilizado puro ou com a adição de cargas de reforço. O principal agente de reforço utilizado com o PBT é a fibra de vidro. A tabela 3 sumariza as propriedades mecânicas do PBT puro e carregado com 30 e 45 % de fibras de vidro.

Tabela 3 Propriedades de compósitos de PBT com fibra de vidro (GE, 1995 apud RABELLO, 2000).

Propriedade	PBT	+30% FV	+45% FV
Densidade (g/cm ³)	1,39	1,53	1,63
Contração na injeção (%)	1,7-2,2	0,6-0,7	0,4-0,5
Resist. à Tração (MPa)	50	110	125
Alongamento Máximo (%)	200	3	2
Resist. Impacto, 23°C (J/m)	1600	800	900
Resist. Impacto -30°C (J/m)	55	115	125
HDT, 0,45MPa (°C)	154	126	223
HDT, 1,82MPa (°C)	57	213	225

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Fibras naturais de sílica amorfa (Silexil[®]) foram fornecidas pela Cerâmica São Caetano S/A. Foi utilizado como matriz de PBT o grade Ultradur[®] B4520 fornecido pela BASF. Agentes de acoplamento do tipo silano (Dynasytan[®]) foram fornecidos pela Evonik Degusa dotados de radicais orgânicos conforme tabela 4. Um compósito a base de PBT reforçado com fibras de vidro comercial, grade CELANEX[®] 3300, fornecido pela TICONA foi utilizado como referencia para propriedades mecânicas.

Tabela 4 Agentes Silanos.

Nome Comercial	Descrição	Nomenclatura
GLYMO	Trimetoxisilano dotado de grupo epóxi	Epoxisilano
SIVO 214	Etoxisilano dotado de aminas primárias e secundárias	Aminosilano
1146	Oligosiloxano dotado de grupos amina	Oligosilano

Os silanos foram pré-selecionados de forma a proporcionar uma elevada afinidade com matrizes de PBT. O silano GLYMO apresenta grupo organofuncional altamente reativo do tipo epóxi, o qual pode atuar formando ligações covalentes com a matriz polimérica. O silano SIVO apresenta grupos amina o qual é capaz de formar ligações de hidrogênio com os grupos éster presentes no PBT. O silano 1146 é um oligosiloxano ligado a grupos amina podendo proporcionar um maior emaranhamento molecular.

Seguindo os objetivos específicos traçados, foram preparadas misturas de PBT com FNSA e FNSAt (fibras tratadas) de acordo com tabela 5. Os valores de concentração dados como X, serão determinados após avaliação das amostras sem modificação. O valor X corresponderá à concentração de fibras com melhores propriedades mecânicas.

Tabela 5 Composição dos compósitos estudados.

Amostra	Modificação	Concentração Carga (%V)
FV	Amostra comercial	
F00	-	00
F10	-	10
F20	-	20
F30	-	32
FA	Aminosilano	X
FG	Epoxisilano	X
FO	Oligosilano	X

3.2 PROCEDIMENTOS DE FABRICAÇÃO

3.2.1 Tratamento das Fibras

O tratamento das fibras foi realizado pelo método via solução. Neste método é formando um *primer* carga/silano para posterior incorporação a matriz polimérica. Este método permite maior controle de processo, uma vez que as reações da parte inorgânica e orgânica ocorrem separadamente.

Leyden et. al. (1987) demonstraram que reações de silanização ocorrem como função das taxas de hidrólise dos grupos alcoxi e subsequente condensação dos grupos silanóis formados. Por sua vez, Vansant et. al. (1995) e Xie et. al. (2010) demonstraram que estas reações de hidrólise e condensação são controladas pelo meio reacional (solventes, emulsificantes, pH, etc.), tempo, temperatura, superfície do substrato a ser modificado e grupo organofuncional do silano utilizado. Em suma, os parâmetros de silanização que proporcionam maior eficiência de reação dependem do par substrato/silano. Da mesma forma, alterando os parâmetros de silanização, para um mesmo par substrato/silano, diferentes estruturas (cadeias e redes siloxano polimerizadas) podem ser obtidas (JRADI et. al. 2011).

A seleção dos parâmetros de silanização foi realizada com base em trabalho ainda não publicado pelo grupo de pesquisadores em polímeros do LabMat/Policom. No referido trabalho foi avaliada a influência da concentração de água e pH do meio reacional na modificação de partículas de borosilicato com os agentes silanos GLYMO e SIVO. Finalmente o processo de modificação foi realizado seguindo os seguintes passos:

- Preparação da solução aquosa de álcool etílico absoluto (90%).
- Adição de 0,5% em volume do silano;
- Adição de solução de aquosa de hidróxido de sódio (1 mol.L^{-1}) na solução até a mesma apresentar pH 10;
- Adição de 7% em volume FNSA;
- Tempo de reação a temperatura ambiente: 3 h;
- Filtragem e lavação com álcool etílico absoluto (PA);
- Secagem em estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

As FNSAt serão posteriormente caracterizadas para confirmar que a modificação resultou em estruturas equivalentes para os três silanos, assim como as partículas de borosilicatos avaliadas no trabalho de referência.

3.2.2 Preparação do Compósito

Os compósitos foram preparados em um misturador interno, modelo HAAKE QC, com rotores do tipo ROLLER e volume útil da câmara de mistura de 69 cm^3 . Foram adotados como parâmetros de processo a utilização de 70% do volume útil da câmara de mistura, velocidade angular de 50 RPM, temperatura de $230 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de mistura de 10 min. Como procedimento padrão, foram adotados os seguintes passos:

- Secagem do PBT e FNSA ou FNSAt em estufa (120 e $220 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, por 4 h);
- Adicionar PBT no misturador;
- Após a plastificação do PBT (redução de torque indicada pelo reômetro), adicionar gradativamente as FNSA ou FNSAt;
- Remoção do compósito do misturador e trituração da massa, após resfriamento, em triturador de facas (marca SEIBT).

Após mistura e nova etapa de secagem a $120 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$, a etapa de moldagem foi realizada em uma máquina injetora Arburg 170S utilizando molde para corpos de prova do tipo ensaios de tração conforme figura 10. Esta geometria de corpo de prova foi adotada devido à indisponibilidade de ferramental para corpos de prova seguindo a norma ASTM D-638.

Figura 9 Corpo de prova utilizado para ensaios de tração (arquivo do autor).



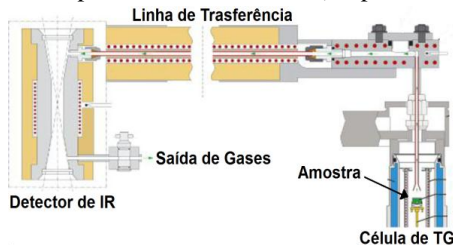
Como parâmetros de injeção foi utilizado um perfil térmico 220, 230, 240, 250 e 250 (alimentação → bico injetor), temperatura de molde em 60 °C, 40 ton de força de fechamento de molde e 1400 bar de pressão de injeção.

3.3 PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Avaliação da Estabilidade Térmica das FNSA/FNSaT

Conforme ilustrado no capítulo 2.2.3 as FNSA são constituídas principalmente por óxido de silício (84%). Na superfície das sílicas, discontinuidades na rede de ligações siloxano (Si-O-Si) dão origem a grupos silanóis (Si-O-H) altamente reativos (VANSANT et. al. 1995). Adicionalmente, silanóis correspondem ao grupo funcional inorgânico de agentes silanos. Uma vez que a ligação entre os agentes silanos e o substrato ocorre através de reações de condensação entre silanóis, se faz necessário conhecer a composição química de superfície destas FNSA. Mueller et. al. (2003) desenvolveram uma metodologia para avaliar a densidade de silanóis na superfície de sílicas através de análises de estabilidade térmica.

Figura 10 Sistema de acoplamento STA e FTIR. (adaptada de NETZSCH)



Seguindo a metodologia de Muller et. al. (2003), o presente trabalho avaliou a superfície das FNSA em um analisador térmico simultâneo (Modelo Júpiter F3 – NETZSCH) acoplado a um espectrômetro de infravermelho (Modelo Tensor 27 – BRUKER). Conforme figura 11, o espectrômetro é acoplado de forma a analisar os produtos de degradação gerados durante a análise termogravimétrica das fibras. Esta abordagem permite avaliar e identificar a presença de umidade, produtos voláteis e contaminantes orgânicos nas FNSA, assim como avaliar qualitativamente a eficiência de modificação e obter indícios da estrutura na qual os silanos grafitizaram na superfície das FNSAt.

Os ensaios foram conduzidos nas FNSA, como fornecidas, e nas FNSA tratadas com os agentes silanos SIVO, GLYMO e 1146. Os parâmetros do ensaio foram: aquecimento a 20°C/min até 900°C em atmosfera inerte de N₂, seguido de resfriamento até 200°C e novo aquecimento a 20°C/min até 900°C, entretanto, em atmosfera oxidante de O₂/N₂ (50/50). Antes de iniciar o ensaio foi feito vácuo no equipamento de forma a garantir uma atmosfera inerte durante a primeira etapa da análise. Os parâmetros e atmosferas de ensaio selecionados foram adaptados da metodologia de Mueller et. al. (2003) e Singh e Sharma (2008) de forma a monitorar tanto características inorgânicas da superfície das FNSA quanto as etapas de degradação dos silanos polimerizados.

3.3.2 Avaliação do Comportamento Mecânico dos Compósitos

A influência da adição das FNSA e FNSAt no comportamento mecânico dos compósitos foi avaliada através de ensaios de tração realizados em uma máquina universal de ensaios (modelo DL2000 – EMIC). Foi utilizada velocidade de ensaio de 50 mm.s⁻¹. As propriedades alongamento, módulo elástico e tensão de escoamento e ruptura foram analisadas. O módulo elástico foi obtido a partir da tangente da curva tensão vs. alongamento em região apresentando comportamento linear, i. e. obedecendo à lei de Hooke. A amostragem foi de 5 corpos de prova para cada condição.

Primeiramente foram testados os compósitos com fibras não modificadas, de forma a avaliar o efeito do carregamento, ou concentração, das FNSA nas propriedades mecânicas do compósito. O segundo lote de amostras avaliou a influencia das diferentes modificações superficiais nas propriedades mecânicas do compósito. Os

valores obtidos foram comparados entre si e com compósito comercial processado e testado sob as mesmas condições.

3.3.3 Avaliação da Adesão Interfacial das FNSA/FNSAt em PBT

Laura et. al. (2002) demonstrou que é possível avaliar qualitativamente o grau de adesão na interface através de análise da fratura destes compósitos. Assim, análise de imagem via microscópio eletrônico de varredura (Modelo JSM 6390LV – JEOL) instalado no LCME - UFSC (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica) foram realizadas na fratura dos corpos de prova após ensaios de tração.

3.3.4 Avaliação do Comportamento Termofísico dos Compósitos

O comportamento termofísico dos compósitos pode apontar alterações na estrutura do polímero base como: grau de cristalinidade, surgimento de ligações cruzadas, temperatura de transição vítrea, entre outros. Estas características apresentam impacto direto nas propriedades mecânicas dos compósitos. Sendo assim, a análise termogravimétrica (TG) e de calorimetria diferencial (DSC) foram realizadas nos compósitos em analisador térmico simultâneo (Modelo Júpiter F3 – NETZSCH). Finalmente, foi possível elucidar se o comportamento observado na avaliação mecânica ocorre devido puramente à transferência de esforços entre matriz e fibras ou se as fibras e modificações contribuem para alterações termofísicas do polímero de base.

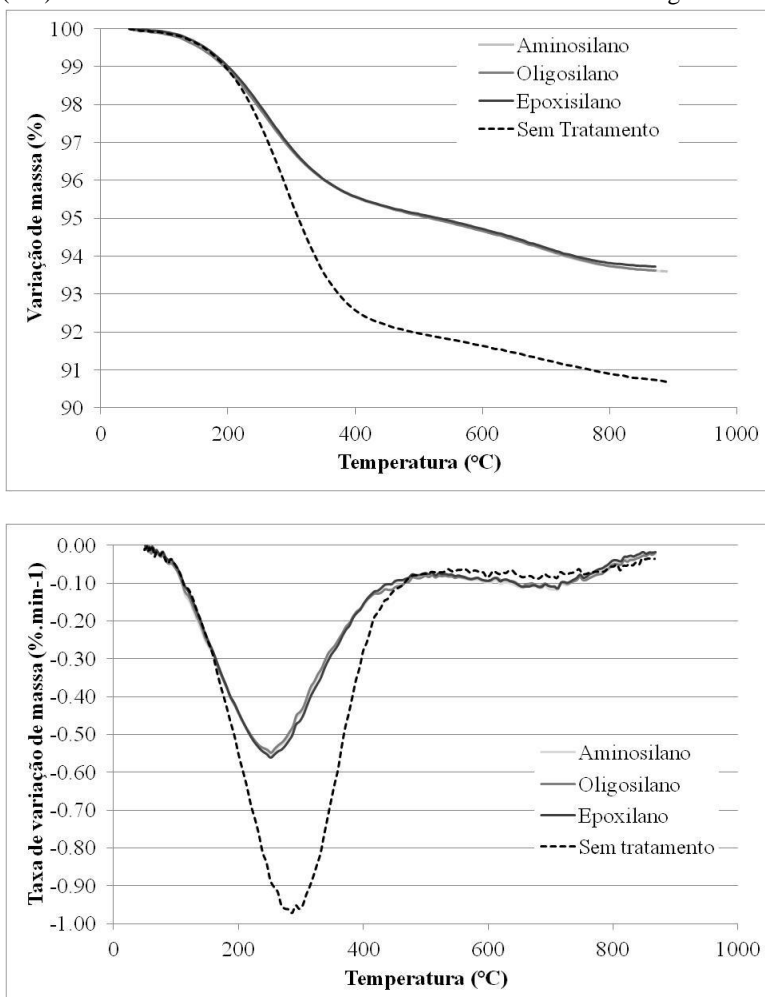
Os ensaios de DSC foram conduzidos seguindo como parâmetros de ensaio: aquecimento a 10°C/min até 300°C em atmosfera de N₂, seguido de resfriamento até 100°C e novo aquecimento a 10°C/min até 300°C. Já os ensaios de TG seguiram como parâmetros: aquecimento a 10°C/min até 600°C em atmosfera de N₂, seguido de resfriamento até 300°C e novo aquecimento a 10°C/min até 800°C, entretanto, em atmosfera de O₂. Antes de iniciar os ensaios foi feito vácuo no equipamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DAS FNSA

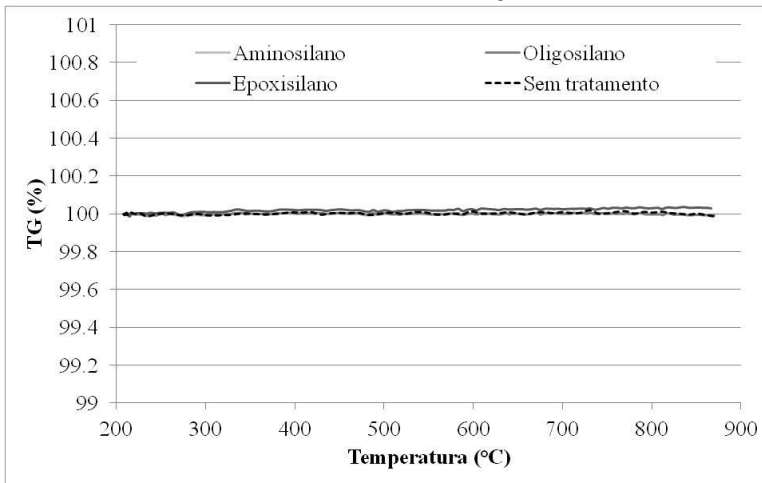
A figura 11 apresenta as curvas de TG e DTG, obtidas durante o aquecimento em atmosfera de nitrogênio, das FNSA assim como fornecidas e após tratamento superficial com diferentes agentes silanos.

Figura 11 Análise termogravimétrica (sup.) e termogravimétrica diferencial (inf.) em atmosfera inerte das FNSA sem e com tratamento com agentes silanos.



Tanto as fibras sem tratamento como as fibras tratadas por agentes silanos apresentaram duas etapas de variação de massa distintas, sendo a primeira, e mais intensa, localizada entre 100 e 400 °C, seguida por uma ampla faixa de redução de massa entre 400 e 900 °C. Adicionalmente, todas as amostras modificadas apresentaram curvas de TG e DTG sobrepostas, contudo, pode-se observar que a modificação com silanos alterou significativamente o comportamento das FNSA. A variação de massa entre 100 e 400 °C passou de 8 para 4% com a modificação das fibras, assim como a temperatura onde a taxa de redução de massa foi maior, que passou de 290 para 260 °C. Por sua vez, entre 400 e 900 °C, a incorporação de silanos aumentou a perda de massa de 1,4 para 1,6%.

Figura 12 Análise termogravimétrica durante aquecimento em atmosfera oxidante das FNSA sem e com tratamento com agentes silanos.



Após o ensaio de TG, as amostras foram resfriadas no forno do equipamento, e então submetidas a uma segunda corrida, em atmosfera oxidante, conforme ilustrado figura 12. Este procedimento foi realizado com o intuito de avaliar possíveis resíduos orgânicos da etapa da análise termogravimétrica em atmosfera inerte. Entretanto, nenhuma das curvas apresentou variação de massa significativa ao longo de toda a faixa de temperatura.

A figura 13 ilustra o espectro de infravermelho dos gases produzidos ao longo do ensaio termogravimétrico das FNSA sem tratamento superficial.

Figura 13 Mapa 3D do espectro de infravermelho dos gases produzidos durante ensaio termogravimétrico com FNSA sem tratamento superficial. As bandas contínuas observadas a partir de 5680 s com número de onda entre 4000 e 3500 cm^{-1} e entre 2000 e 1250 cm^{-1} são provenientes da troca de atmosfera de ensaio.

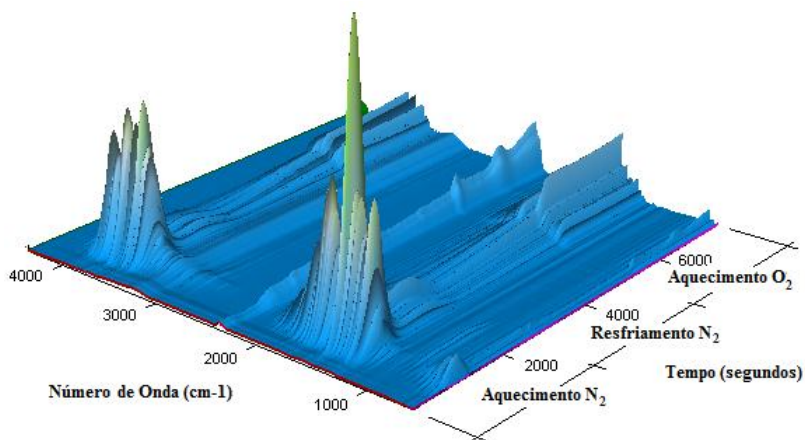
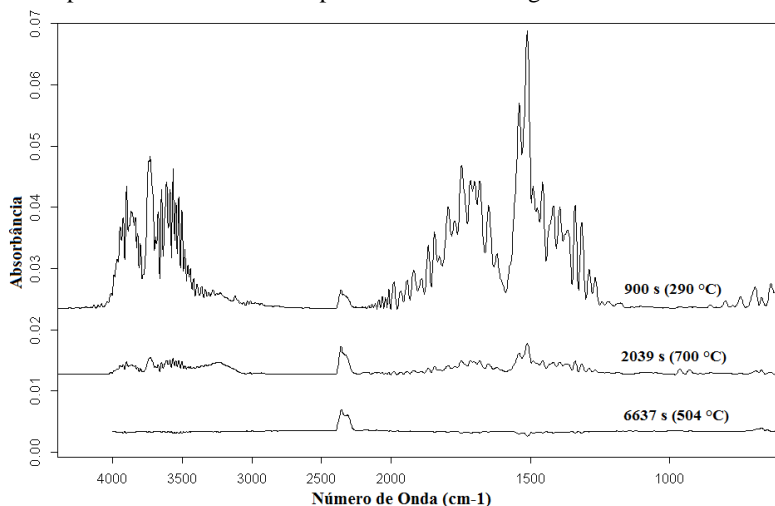


Figura 14 Espectros de infravermelho dos gases produzidos aos 900, 2039 e 6637 s da análise termogravimétrica realizada nas FNSA sem tratamento. O espectro em 6637 s teve sua linha base ajustada para a atmosfera de oxigênio, o que não pode ser realizado no mapa 3D ilustrado na figura 13.



Assim como na análise termogravimétrica, durante o aquecimento em atmosfera inerte, podem-se observar bandas de absorção a partir do tempo de ensaio de 450 s, que corresponde à temperatura de 100 °C. As bandas de absorção aumentam de intensidade (eixo z) até atingir um máximo em 900 s (290 °C), reduzindo para um valor mínimo, próximo a 1200 s (400 °C), e permanece constante até 2039 s (700 °C), quando passa a reduzir novamente. Na segunda corrida, em atmosfera oxidante (tempo de análise acima de 5680 s), foram observadas bandas de absorção no espectro de infravermelho em 6637 s (504 °C).

Com o objetivo de avaliar os grupos funcionais referentes aos gases liberados na análise simultânea de TGA-IR, foram considerados os espectros de infravermelho em tempos de ensaios fixos: 900, 2039 e 6637 s, tempos nos quais observaram-se maior intensidade das bandas de absorção. Conforme ilustrado na figura 14, em 900 s (290 °C) foram observadas bandas entre 4000 e 3500 cm^{-1} e entre 2000 e 1250 cm^{-1} , as quais são características a vapor de água (BERNATH, 2002). Adicionalmente foi observada uma banda em 2357 cm^{-1} , a qual é característica a dióxido de carbono (CO_2). Por sua vez, em 2039 s (504 °C) as bandas com número de onda entre 4000 e 3500 cm^{-1} e entre 2000 e 1250 cm^{-1} , referentes à liberação de vapor de água, apresentaram uma redução de intensidade significativa, enquanto que a banda em 2357 cm^{-1} , referente à liberação CO_2 , permaneceu constante. Por fim, a banda de absorção observada durante a etapa de aquecimento em atmosfera oxidante apresentou número de onda 2357 cm^{-1} , i. e. ocorreu a liberação de CO_2 . Não foi observada liberação de vapor de água no intervalo entre 5680 e 7650 s.

A figura 15 ilustra o espectro de infravermelho dos gases produzidos ao longo do ensaio termogravimétrico das FNSA tratadas com aminosilanos, oligosilanos e epoxisilanos. Assim como nas fibras sem tratamento, as fibras modificadas apresentaram bandas de absorção com pico de intensidade nos tempos de ensaio de 814 e 2039 s. Entretanto, bandas de absorção inexistentes nas FNSA sem tratamento foram observadas nos tempos de ensaio de 1332 e 1660 s, assim como variações de intensidade na banda em 2357 cm^{-1} , entre 450 e 2000 s.

As figuras 16 A e B ilustram os espectros de infravermelho dos gases produzidos no ensaio termogravimétrico das fibras modificadas nos tempos fixos de 814 e 2039 s, respectivamente. De maneira semelhante às fibras sem tratamento, as FNSA tratadas apresentaram bandas de absorção entre 4000 e 3500 cm^{-1} e 2000 e 1230 cm^{-1} , as quais correspondem à liberação de vapor de água.

Figura 15 Mapa 3D do espectro de infravermelho dos gases produzidos durante ensaio termogravimétrico com FNSA tratadas com aminosilanos (A), oligosilanos (B) e epoxisilanos (C). As bandas contínuas observadas a partir de 5500 s com número de onda entre 4000 e 3500 cm^{-1} e entre 2000 e 1250 cm^{-1} são provenientes da troca de atmosfera de ensaio.

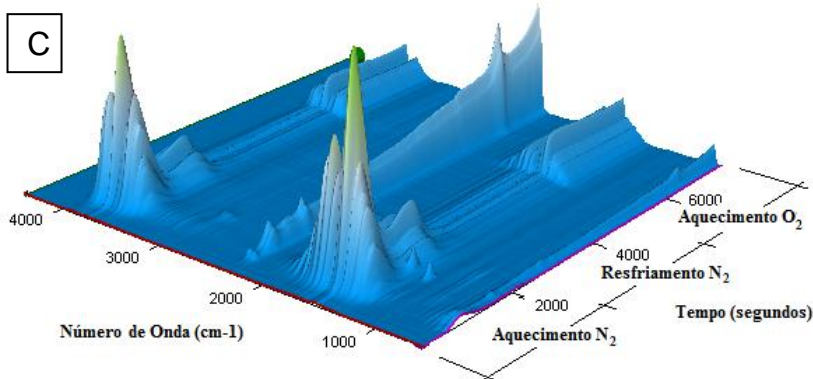
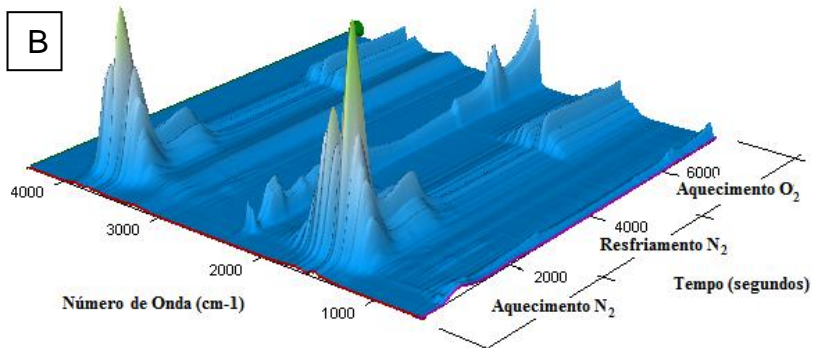
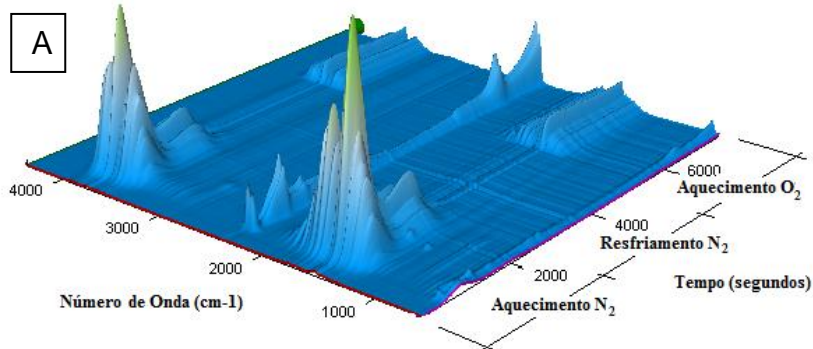


Figura 16 Espectros de infravermelho dos gases produzidos aos 814 s (A) e 2039 s (B) durante análise termogravimétrica realizada nas FNSA tratadas com aminosilanos, oligosilanos e epoxisilanos. Os tempos de 814 e 2039 s correspondem, respectivamente, às temperaturas de 260 e 700 °C da etapa de aquecimento em atmosfera inerte.

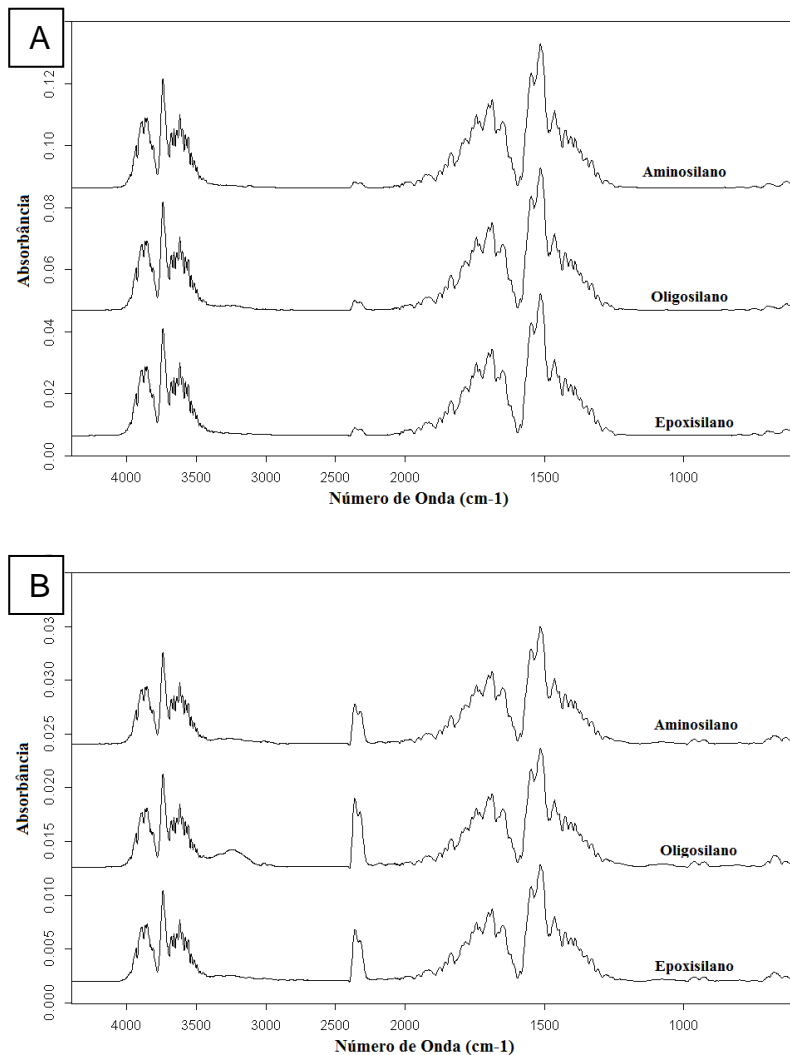
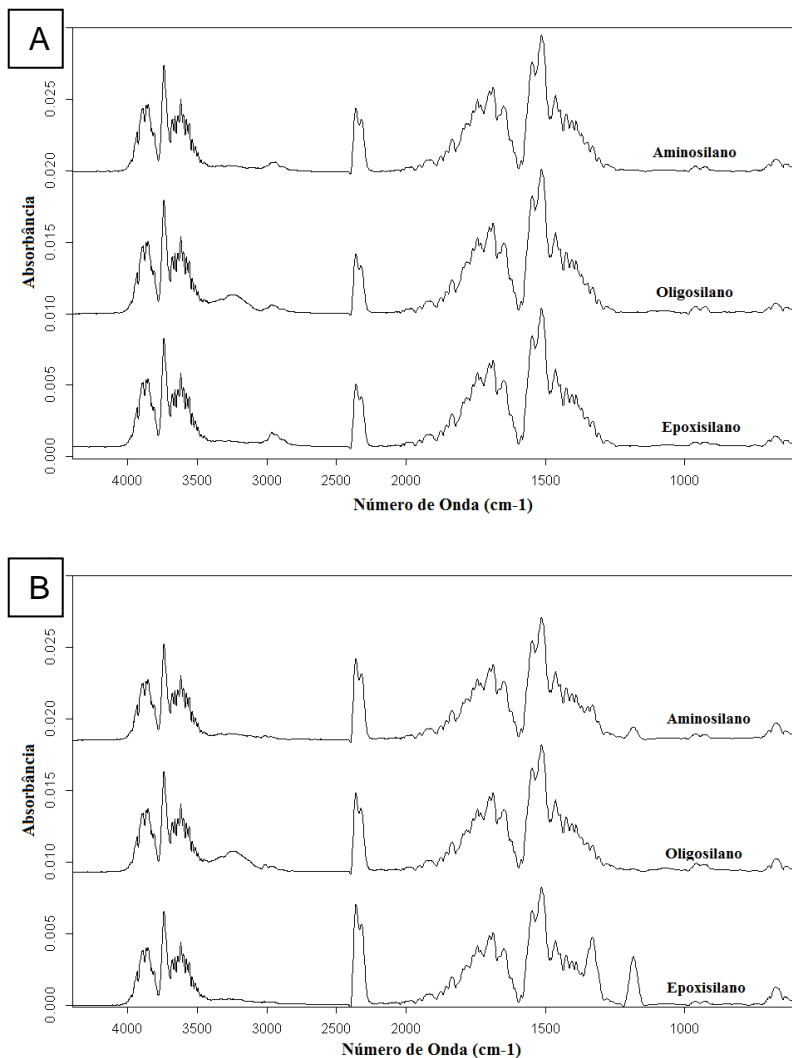


Figura 17 Espectros de infravermelho dos gases produzidos aos 1332 s (A) e 1660 s (B) durante análise termogravimétrica realizada nas FNSA tratadas com aminosilanos, oligosilanos e epoxisilanos. Os tempos de 1332 e 1660 s correspondem, respectivamente, às temperaturas de 450 e 570 °C da etapa de aquecimento em atmosfera inerte.



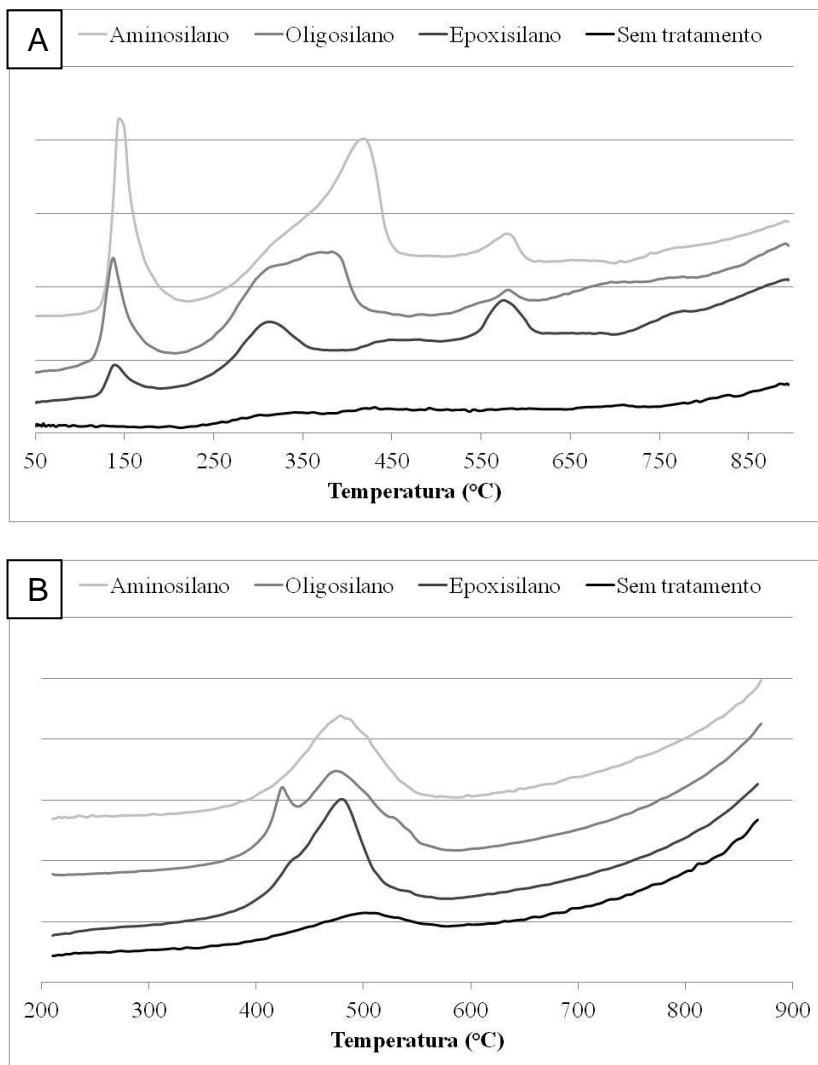
As figuras 17 A e B ilustram os espectros de infravermelho referentes às bandas de absorção que não foram observados nas fibras sem tratamento. Em 1332 s, além das bandas características a liberação de vapor de água e dióxido de carbono, podem ser observadas bandas de absorção com número de onda 2965 e 2936 cm^{-1} , as quais são características a vibração dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente, indicando a formação de hidrocarbonetos. A intensidade dessa banda é levemente superior na amostra tratada com epoxisilano e similar nas amostras tratadas com oligosilano e aminosilano. O espectro para tempo de ensaio de 1660 s (570 °C) apresenta bandas de adsorção em 1332 e 1185 cm^{-1} que são atribuídos à presença de grupos $-\text{C}-\text{O}-$ (éter). A intensidade dessas bandas é significativamente superior na amostra tratada com epoxisilanos, decai para a amostra tratada com aminosilanos e é desprezível na amostra tratada com oligosilanos. Adicionalmente, em 1660 s também pôde-se observar um aumento de intensidade na banda de CO_2 (2357 cm^{-1}).

As figuras 18 A e B apresentam a variação da intensidade da banda 2357 cm^{-1} em função da temperatura ao longo das etapas de aquecimento em atmosfera inerte e oxidante, respectivamente, da análise termogravimétrica. A banda de absorção 2357 cm^{-1} , referente às FNSA sem tratamento, não apresentou pico de intensidade durante a etapa de aquecimento em atmosfera inerte. De outro modo, a amostra tratada com aminosilanos apresentou picos de liberação de CO_2 , em 142, 415 e 570 °C. A amostra tratada com oligosilanos apresentou picos em 142 e 570 °C, e um platô entre 310 e 380 °C. Por fim, a amostra tratada com epoxisilano apresentou picos 142, 308 e 570 °C. Vale resaltar que a liberação de CO_2 em 570 °C ocorreu simultaneamente à liberação dos grupos éter anteriormente descritos.

Em relação à etapa de aquecimento em atmosfera oxidante (figura 18 B), a amostra sem tratamento apresentou pico de liberação de CO_2 em 504 °C, enquanto todas as amostras tratadas apresentaram pico em aproximadamente 480 °C. A amostra tratada com oligosilanos apresentou pico de liberação de CO_2 também em 424 °C.

A origem e implicações dos compostos observados ao longo do ensaio termogravimétrico, assim como as variações de massa associadas, são tratadas nos capítulos a seguir.

Figura 18 Variação da intensidade da banda 2357 cm^{-1} em função da temperatura ao longo das etapas de aquecimento em atmosfera inerte (A) e oxidante (B) obtidas durante o ensaio termogravimétrico das amostras FNSEA sem tratamento e após tratamento com aminosilanos, oligosilanos e epoxisilanos.

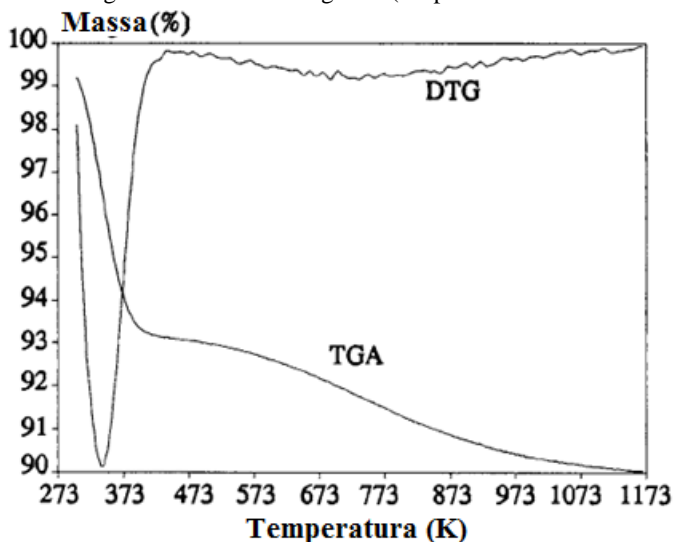


4.1.1 Liberação de Vapor de Água

Segundo Vasant et. al. (1995) a superfície de sílicas é composta basicamente por grupos siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), com o átomo de oxigênio na superfície, e por grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$). A presença destes grupos silanóis permite a adsorção física de água através da formação de ligações de hidrogênio.

A figura 19 ilustra a análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG), em atmosfera inerte, do composto a base de sílica Kiesegel 60, realizado por Vasant et. al. (1995). Neste termograma, os autores atribuem a redução de massa observada até 393 K (120 °C) à liberação de água fisicamente adsorvida na superfície da sílica, a qual é seguida por uma longa redução de massa atribuída ao processo de desidroxilação. A desidroxilação consiste no processo de condensação de grupos silanóis formando ligações siloxano, liberando água.

Figura 19 Termograma de sílica Kiesegel 60 (adaptado de Vasant et. al. 1995)



O termograma apresentado pelas FNSA (figura 11), assim como a avaliação dos gases, sugere o mesmo comportamento de variação de massa que o observado na figura 19, exceto pela extensão do pico de DTG observado nas FNSA, entre 100 a 400 °C, o qual seria considerado proibitivo para a existência de água adsorvida. Contudo, ainda segundo

Vasant et. al. (2002), a presença de microporosidades na superfície da sílica pode elevar a temperatura de desidratação para valores superiores a 200 °C. Desta forma, a presença do microcapilar (Figura 3) com 1µm de diâmetro nas FNSA, assim como a velocidade de reação (os ensaios termogravimétricos aqui estudados foram realizados com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹), contribuiu para o comportamento observado nas FNSA sem tratamento (figura 11).

Conforme exposto no capítulo 2.3.1 os grupos silanóis presentes nos silanos reagem com os grupos silanóis presentes na superfície das sílicas. Uma vez que os silanos são responsáveis pelo caráter higroscópico das FNSA, a redução na variação de massa entre 100 e 400 °C, de 8 para 4% (figura 11) observada após o tratamento com silanos é um indicativo de que efetivamente ocorreu a incorporação de cadeias orgânicas na superfície das FNSA.

Segundo Muller et. al.(2002), a presença de grupos silanóis na superfície de sílicas pode ser avaliada através de ensaios termogravimétricos, de forma que a concentração de silanóis é diretamente proporcional a variação de massa em temperaturas após a liberação de água fisicamente adsorvida. Com a incorporação de silanos na superfície das FNSA, espera-se que a concentração de silanóis em sua superfície diminua, contudo a variação de massa entre 400 e 900 °C (figura 11) aumentou de 1,4 para 1,6% após o tratamento das fibras. Este aumento na variação de massa pode ser atribuído a reações de:

- Reidroxilação da superfície entre 100 e 400 °C, i. e. quebra de ligações siloxano originando novos grupos hidroxilas (VANSANT, 1995);
- Condensação de hidroxilas residuais provenientes da parte silico-funcional dos silanos grafitizados na superfície das FNSA (ARKLES, 2006);
- Degradação de cadeias orgânicas provenientes da modificação superficial com os agentes silanos (KHOLODOVYCH, 2007).

4.1.2 Liberação de Compostos Orgânicos

CO₂ e pequenas moléculas de hidrocarbonetos (compostos por grupos CH₂ e CH₃), assim como vapor de água, são os principais produtos voláteis provenientes de reações de degradação em cadeias orgânicas (BEYLER, HIRSCHLER, 1995; KHOLODOVYCH, WELSH, 2007)

Contudo, a liberação de CO₂ em 142 °C observada nas FNSA após tratadas com silanos (figura 18 A) ocorreu em uma temperatura considerada muito baixa para a degradação de cadeias orgânicas. Segundo Young e Notestein (2011) e Kun-Yi e Ah-Hyung (2011) a modificação superficial de partículas de sílica com a incorporação de cadeias orgânicas dotadas de funções polares, como ocorre através do tratamento com silanos, permite a adsorção física de moléculas de CO₂ através de interações secundárias. Adicionalmente, estes autores sugerem que grupos amina são mais eficientes na adsorção de CO₂ do que grupos éter, o que está de acordo com a intensidade das bandas de absorção em 142 °C (aminossilano > oligossilano > epoxissilano).

Segundo Kholodovych e Welsh (2007), reações de degradação podem alterar cadeias a base de carbono alifático a partir de 200 °C. Estas reações têm início com o rompimento das ligações mais fracas da cadeia ou então pela oxidação dos grupos mais reativos. Estes mecanismos originam radicais livres, os quais podem propagar reduzindo o tamanho de cadeia ou colapsar formando ligações cruzadas. A redução do tamanho de cadeia leva a formação de produtos voláteis como o CO₂ observados na faixa de 300 a 400 °C e os hidrocarbonetos observados em 450 °C (figura 18 A) nas amostras tratadas com silanos. Adicionalmente, o aumento das forças intermoleculares reduz a permeabilidade do oxigênio entre as cadeias orgânicas elevando a sua resistência a oxidação. Uma vez que ligações do tipo C-N (aminas) e do tipo C-O (éter) apresentam energia de dissociação próximas (aproximadamente 350 kJ.mol⁻¹), pode-se relacionar a temperatura dos picos de liberação de CO₂ entre 300 e 400 °C com as forças intermoleculares da parte orgânica dos silanos utilizados, as quais decrescem na seguinte sequência: aminossilano > oligossilano > epoxissilano. Este resultado é compatível com as interações previstas para cada silano, tal que:

- Aminossilano – Ligações de hidrogênio entre aminas;
- Oligossilanos – Ligações de hidrogênio entre aminas e dipolos induzidos entre oligômeros;
- Epoxissilanos – Dipolos permanentes entre os anéis de epóxi.

Por sua vez, a formação de ligações cruzadas leva a formação de uma rede de ligações C-C com pequenas concentrações de grupos CH₂ ou CH, a qual apresenta resistência à oxidação até temperaturas próximas a 500 °C. Sendo assim, pode-se atribuir a liberação de CO₂

observada em 570 °C (figura 18 A), assim como a liberação de pequenas moléculas a base de carbono contendo o grupo éter (figura 17 B), a oxidação parcial dos compostos carbonizados. A diferença de intensidade do espectro de infravermelho observada entre as amostras indica redução no teor de oxigênio aprisionado nas cadeias orgânicas na sequência: epoxisilano > aminosilano > oligosilano.

Não foi observado nenhum pico no sinal de DTG que possa ser associado às temperaturas de liberação de compostos orgânicos observados com o espectrômetro de infravermelho. Desta forma, não é possível quantificar as frações mássicas envolvidas nestas reações.

Por fim a liberação de CO₂ observada durante a etapa de aquecimento em atmosfera oxidante (figura 18 B) próxima a 500 °C é atribuído à oxidação de resíduos carbonizados de cadeias orgânicas provenientes da incorporação de silanos, mas também caracteriza a existência de contaminantes orgânicos nas FNSA sem tratamento. O segundo pico observado na amostra oligosilano (420 °C) pode ser atribuído à presença de resíduos hidratados (com ligações CH₂) os quais apresentam uma menor estabilidade a oxidação.

4.1.3 Superfície

Com base nas informações coletadas ao longo deste capítulo pode-se afirmar que os parâmetros utilizados no tratamento das FNSA com os silanos SIVO, GLYMO e 1146 de fato modificaram a superfície das fibras com a incorporação de grupos organofuncionais.

4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A figura 20 apresenta as curvas tensão deformação de PBT puro e PBT carregado com diferentes concentrações de FNSA sem tratamento. Os valores médios de tensão de ruptura, módulo elástico e deformação estão sumarizados na tabela 6.

Figura 20 Curvas tensão deformação (A) e ampliação da região elástica (B).

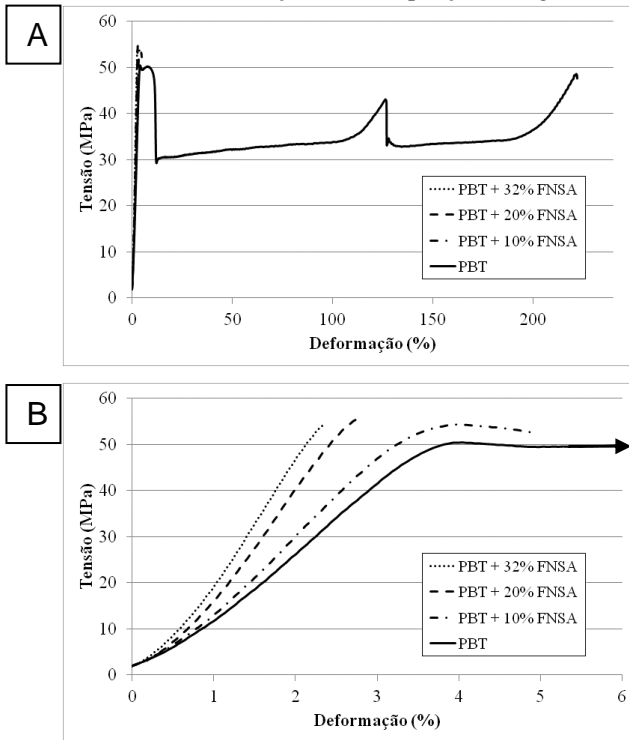


Tabela 6 Propriedades mecânicas de PBT puro e PBT carregado com diferentes concentrações de FNSA sem tratamento.

Fração Vol. FNSA (%)	Tensão Máxima (MPa)	Módulo Elástico (GPa)	Deformação (%)
00	50,7 ± 1,1	1,6 ± 0,1	126,6 ± 43,1
10	54,1 ± 2,5	1,7 ± 0,1	4,6 ± 0,1
20	56,4 ± 2,3	2,5 ± 0,1	2,8 ± 0,1
32	56,6 ± 4,0	2,9 ± 0,2	2,4 ± 0,2

Conforme o esperado, o PBT puro apresentou comportamento dúctil, revelando um limite de escoamento definido em 50,7 MPa o qual é seguido por uma extensa deformação plástica com 126,6 % de alongamento. A deformação plástica, ou permanente, leva ao alinhamento das cadeias poliméricas na direção do eixo longitudinal do corpo de prova, o que resulta no aumento da resistência mecânica nesta direção. Este comportamento é observado na figura 20A na região anterior à ruptura do material.

Com a incorporação das FNSA, a deformação da matriz passa a ser restringida pela elevada rigidez das fibras. Com 10 % em volume de FNSA, foi observado um alongamento plástico de apenas 1% (aproximadamente), sendo que as amostras com 20 e 32 % em volume de FNSA não apresentaram deformação plástica significativa. Outra consequência observada pela incorporação das FNSA foi o aumento da rigidez do compósito que passou de 1,6 GPa, observado para o polímero puro, à 2,5 GPa para o compósito reforçado com 32% de FNSA. Estes efeitos de fragilização e aumento da rigidez do compósito estão de acordo com o comportamento esperado para materiais compósitos reforçados por aditivos fibrosos. Entretanto, ao contrario do esperando, a incorporação das FNSA sem tratamento não apresentou ganho significativo no limite de resistência à tração do compósito em toda a faixa de concentrações de fibras estudada. Este comportamento é um indicativo de que a transmissão de esforços cisalhantes da matriz polimérica para a superfície das FNSA não ocorreu de maneira eficiente (FREIRE, 1994; RABELO, 2000; DIBENEDETTO, 2001).

Adicionalmente, pode-se observar um aumento significativo na dispersão dos valores de tensão de ruptura da amostra carregada com 32 % de FNSA. O aumento na dispersão dos valores de resistência à ruptura em compósitos poliméricos comumente está associados ao surgimento de defeitos no interior do compósito os quais são provenientes da etapa de fabricação do compósito. Sendo assim, este comportamento indica que o compósito estudado apresenta seu limite de processabilidade em carregamentos de FNSA entre 20 e 32% em volume.

A figura 21 apresenta as curvas tensão deformação dos compósitos carregados com 20% em volume de fibras modificadas com aminosilanos (FA), epoxilanos (FE) e oligosilanos (FO) e as compara com compósitos carregados com 20 % de FNSA sem tratamento e com um compósito de PBT com fibra de vidro comercial (FV) utilizado como referência para propriedades mecânicas. O compósito comercial utilizado é carregado com 30% de fibras de vidro em massa, o que

representa valores próximos a 20% em volume. Não consta nenhuma informação sobre um possível tratamento de estabilização da interface na literatura técnica disponibilizada pelo fornecedor. Os valores médios de tensão de ruptura, módulo elástico e deformação estão sumarizados na tabela 7.

Figura 21 Curvas tensão deformação de compósitos a base de PBT reforçados por FNSA sem tratamento assim como FNSA tratadas com epoxisilanos, aminosilanos e oligosilanos. Uma amostra comercial de PBT reforçado com fibras de vidro é utilizada como referência.

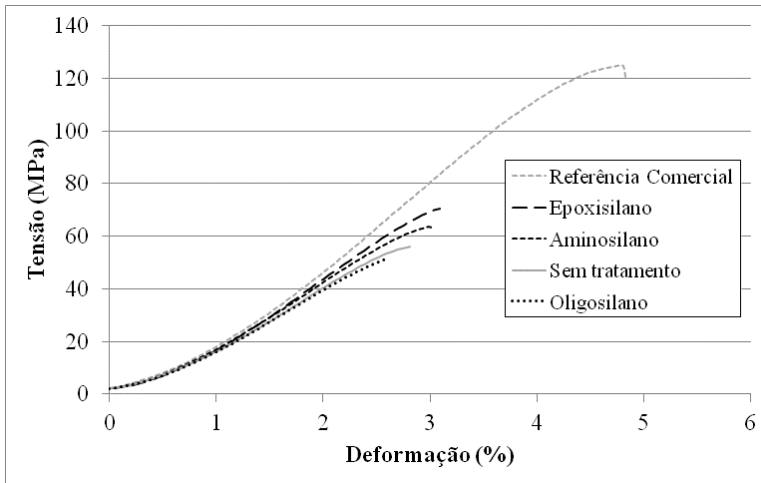


Tabela 7 Propriedades mecânicas dos compósitos a base de PBT reforçados por FNSA sem tratamento, FNSA tratadas com epoxisilanos, aminosilanos e oligosilanos, e amostra comercial de PBT reforçado com fibras de vidro utilizada como referência.

Amostra	Tensão de Ruptura (MPa)	Módulo Elástico (GPa)	Deformação (%)
Sem tratamento	$56,4 \pm 2,3$	$2,5 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$
Epoxisilano	$70,2 \pm 3,2$	$2,7 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,1$
Aminosilano	$62,9 \pm 1,1$	$2,7 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$
Oligosilano	$51,3 \pm 3,0$	$2,4 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$
Comercial	$124,7 \pm 0,6$	$3,5 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,2$

De modo similar ao compósito reforçado por fibras sem tratamento, todas as fibras modificadas resultaram em compósitos apresentando deformação até a fratura predominantemente elástica. Entretanto, alterações significativas na resistência à ruptura puderam ser observadas. As modificações com aminosilanos e epoxisilanos elevaram a resistência a ruptura dos compósitos de 56,4 MPa, observado na amostra sem tratamento, para 62,9 e 70,2 MPa, respectivamente. Por outro lado, a modificação com oligosilanos reduziu a tensão de ruptura do compósito para 51,3 MPa, valor pouco superior aos 50,7 MPa observados para o PBT puro. Segundo Dibenedetto (2001) a tensão de ruptura de um compósito pode ser diretamente relacionada às forças de adesão presentes na interface entre matriz polimérica e reforço fibroso. Desta forma pode-se atribuir uma ordem crescente às forças de adesão entre matriz e fibras em função dos diferentes tratamentos aplicados tal que: oligosilano < sem tratamento < aminosilano < epoxisilano. Como resultado, pode-se concluir que a baixa eficiência observada na transmissão de esforços entre matriz polimérica e fibras não tratadas ocorreu devido às baixas forças de adesão entre matriz polimérica e fibra.

A mesma sequência crescente em função do tratamento realizado nas fibras, e conseqüentemente em função das forças de adesão na interface, também foi observada nas propriedades de rigidez e de deformação até a ruptura das amostras testadas. O aumento da rigidez é coerente com o aumento na eficiência na transmissão de esforços entre fibras e matriz. Por sua vez, a correlação observada entre deformação até a ruptura e força de adesão interfacial é um indicio de que a fratura de todos os compósitos avaliados inicia com o rompimento da interface fibra/matriz, a qual da origem a formação de vazios no interior do compósito fragilizando o material. Este comportamento pode ser comprovado através da análise de imagem da fratura dos corpos de prova.

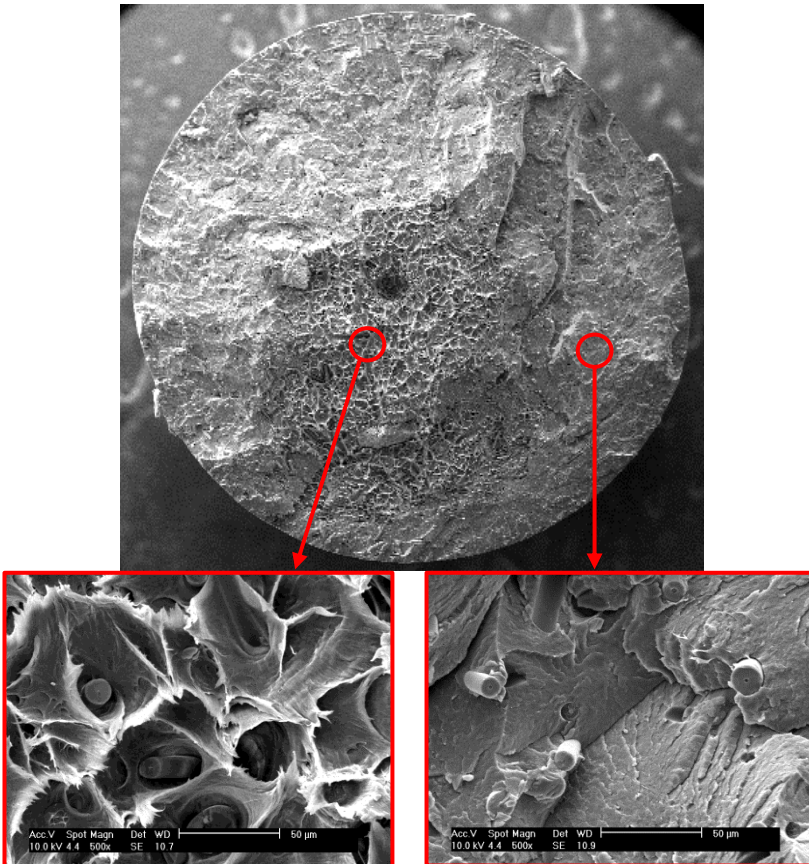
O compósito comercial de referencia apresentou tensão de ruptura de 124,7 MPa, 4,8 % de deformação na ruptura e 3,5GPa de módulo elástico, valores 77, 50 e 29 %, respectivamente, superiores aos encontrados no compósito reforçado por FNSA tratados com epoxisilano. Uma vez que se trata de compósitos reforçados por fibras diferentes (fibra de vidro e FNSA) não se pode atribuir a maior eficiência de reforço do material de referência diretamente aos esforços de adesão existentes na interface matriz/fibras. Uma maior compreensão sobre baixa eficiência de reforço obtida com as FNSA quando

comparada ao compósito de referência pode ser obtido através da análise das fraturas provenientes dos ensaios de propriedades mecânicas.

4.2.1 Análise da Fratura

O compósito contendo 10 % em volume de fibras sem tratamento apresentou duas regiões de fratura distintas, as quais podem ser diferenciadas pela presença ou ausência de deformação plástica na matriz polimérica em volta das fibras (figura 22).

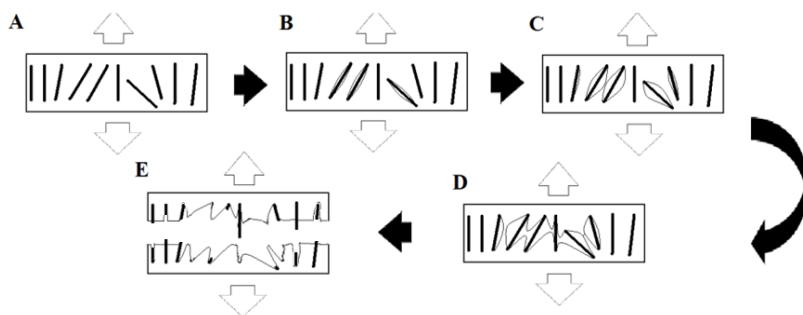
Figura 22 Fratura dos compósitos reforçados por 10 % em volume de FNNSA sem tratamento.



A deformação plástica observada em volta das fibras apresenta características de descolamento entre fibra e matriz como: i) Ausência de resíduos na superfície das fibras; ii) Linhas de deformação da matriz na direção radial às fibras; iii) Deformação da matriz com divergindo da fibra. O descolamento entre fibra e matriz é comumente observado quando as forças de adesão entre fibras e matriz são fracas. Por sua vez, a ausência de deformação plástica nas demais regiões indica comportamento de fratura frágil com a clivagem da matriz polimérica (DA SILVA, 2003).

Observando a figura 22 não é possível identificar um ponto de início de fratura e linhas de propagação de trinca. Entretanto, a topografia planar observada na região de fratura frágil indica que a falha ocorreu de forma catastrófica com a propagação de uma trinca. Neste contexto pode-se propor que a falha do compósito iniciou com o descolamento das fibras dando origem ao surgimento de vazios no interior do compósito (RABELO, 2000; DA SILVA, 2003).

Figura 23 Esquema ilustrando sequência de descolamento das fibras (A, B e C) e coalescimento dos vazios (D) os quais são seguidos pela fratura catastrófica do compósito (E).



O descolamento ocorre inicialmente nas fibras que estão alinhadas perpendicularmente ao eixo da tensão aplicada (figura 23B). Entretanto, o processo de fabricação via injeção induz o alinhamento das fibras próximas à superfície na direção longitudinal ao eixo da tensão aplicada (figura 23A). À medida que a matriz deforma, afastando-se das fibras, os vazios tendem a crescer (figura 23C) e coalescer (figura 23D). Com o coalescimento dos vazios a tensão aplicada à secção transversal do compósito aumenta rapidamente. Este comportamento suprime a deformação plástica da matriz polimérica levando a mesma a romper por

clivagem. A trinca gerada pela clivagem da matriz se propaga rapidamente pelo restante da secção transversal do compósito levando o mesmo a falhar de forma catastrófica (figura 23E) (DA SILVA, 2003).

A figura 24 ilustra a topografia de fratura dos compósitos reforçados por 10 e 20 % em volume de FNSA sem tratamento, 20 % em volume de FNSA tratadas com oligosilanos, aminosilanos e epoxisilanos, e amostra comercial utilizada como referência. Com o aumento da concentração, em volume, das FNSA de 10 para 20 % a topografia da fratura passou de planar para irregular. Este comportamento se repete sem alterações significativas para todas as amostras com 20 % em volume de FNSA, independentemente do tratamento aplicado às fibras. Por sua vez, a amostra comercial (FV) apresentou uma topografia de fratura com rugosidade ainda mais acentuada.

Assim como na amostra com 10 % em volume de FNSA, as amostras reforçadas com 20 % em volume de fibras apresentaram duas regiões de fraturas com morfologias distintas, caracterizadas pela presença ou ausência de deformação plástica em volta das fibras conforme ilustrado, respectivamente, nas figuras 25 e 26.

Figura 24 Fratura dos compósitos reforçados por 10 e 20 % em volume de FNSA sem tratamento (F10 e F20 respectivamente), 20 % em volume de FNSA tratadas com oligosilanos (FO), aminosilanos (FA) e epoxisilanos (FE) e amostra comercial CELANEX® 3300 (FV).

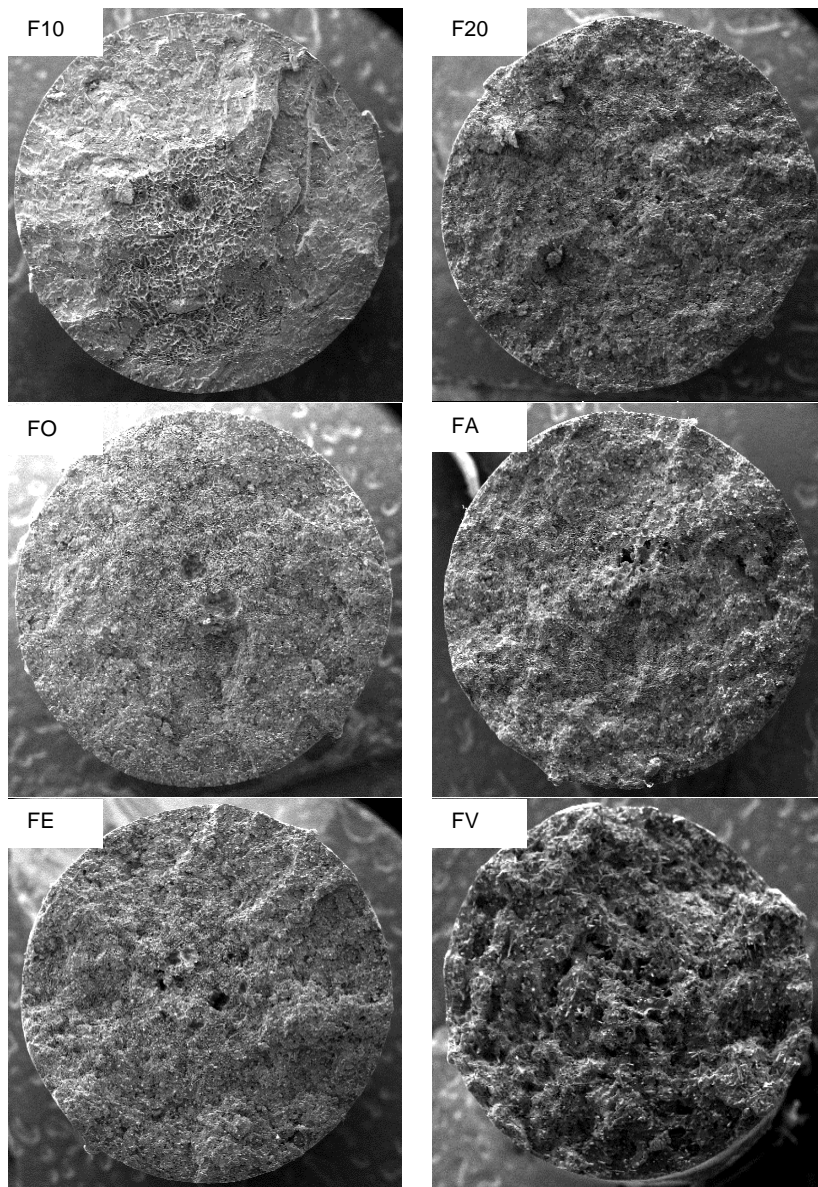
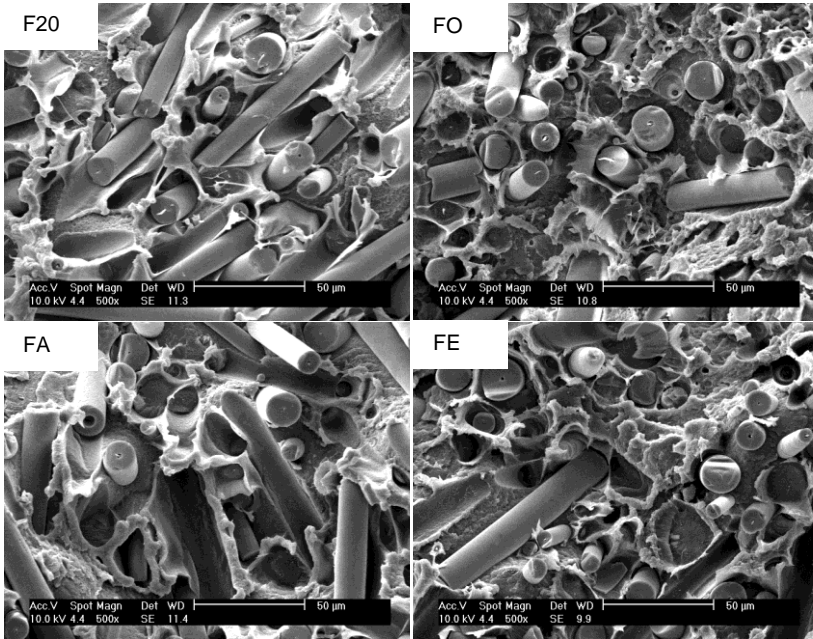
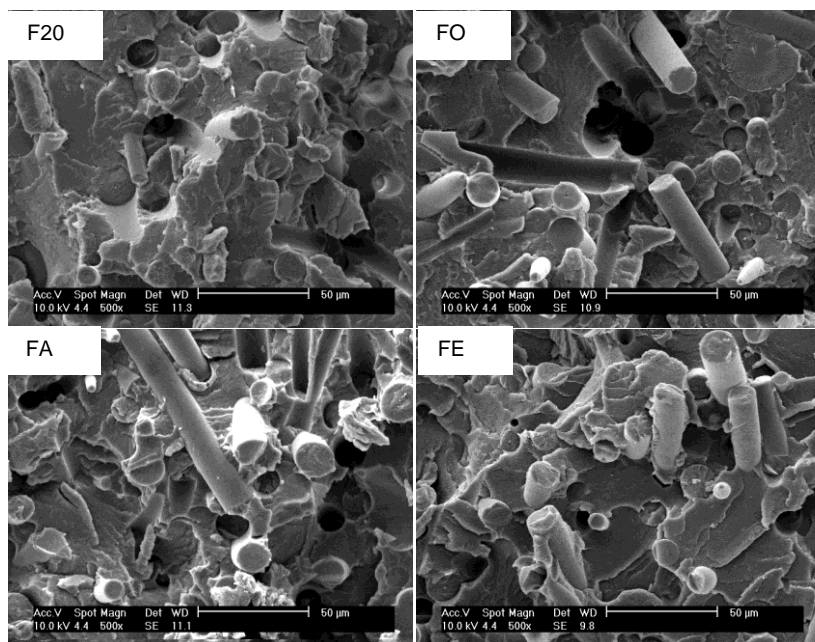


Figura 25 Fractografias ilustrando região com deformação plástica observada em compósito reforçado com 20% em volume de FNNSA sem tratamento (F20) e tratadas com oligosiloxanos (FO), aminosilanos (FA) e epoxisilanos (FE).



A deformação plástica observada em volta das fibras na figura 25 apresenta menor magnitude do que a deformação observada na figura 23. Este comportamento é plausível, dado a maior concentração de fibras nas amostras da figura 25, e é coerente com os valores de deformação obtidos através da análise das propriedades mecânicas (figura 20). Entretanto, esta deformação ainda apresenta características comuns ao descolamento das fibras.

Figura 26 Fractografias ilustrando região de clivagem da matriz observada em compósito reforçado com 20% em volume de FNSA sem tratamento (F20) e tratadas com oligosiloxanos (FO), aminosilanos (FA) e epoxisilanos (FE).



Analisando a figura 26 pode-se observar: i) A presença de fibras expostas; ii) A ausência de deformação plástica na matriz polimérica; iii) A presença de orifícios ou furos na matriz polimérica. As características supracitadas são indícios de que a fratura nesta região ocorreu através do arrancamento das fibras, mecanismo também denominado de *pull out* (DA SILVA, 2003).

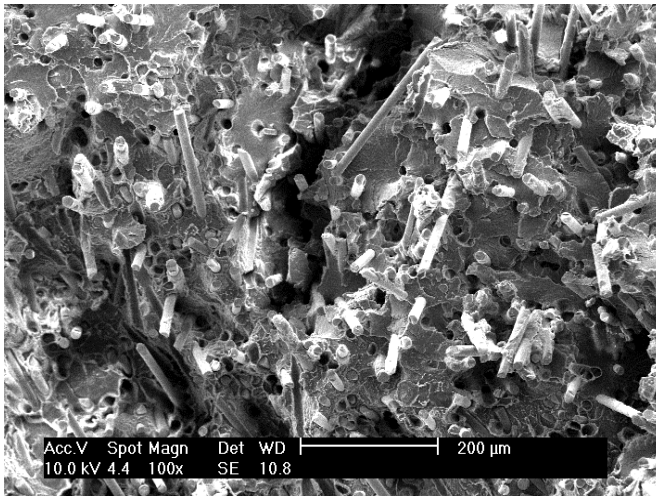
Desta forma, pode-se afirmar que assim como no compósito reforçado por 10 % em volume de FNSA sem tratamento, a fratura dos compósitos reforçados por 20 % em volume de FNSA, independente do pré-tratamento das fibras, teve início com o descolamento das fibras e criação vazios. Estes vazios, por sua vez, atuam como nucleantes de trincas fragilizando o compósito. Entretanto, diferentemente da amostra com 10 % de FNSA, as fibras que continuam aderidas a matriz polimérica são capazes impedir ou atenuar a propagação de trincas. Com o aumento da tensão aplicada novas trincas são nucleadas. Com o aumento da densidade de trincas as tensões aplicadas sobre as fibras e

interfaces fibra/matriz aumentam. Quando a interface atinge seu limite de resistência é observado o arrancamento da fibra. Neste ponto a tensão aplicada na secção transversal restante aumenta rapidamente levando as trincas a colapsarem e o compósito a fraturar. Uma vez que a fratura é decorrente do colapso de múltiplas trincas a topografia resultante é irregular (RABELO, 2000).

Conforme capítulo 2.2.1 o reforço produzido pelas FNSA está diretamente relacionado ao grau de adesão entre fibras e matriz. Segundo Laura et. al. (2002), este grau de adesão pode ser avaliado qualitativamente através dos modos de falha presentes na fratura dos compósitos. Entretanto, os diferentes agentes de acoplamento aplicados às fibras, mesmo alterando as forças de adesão na interface fibra/matriz, não resultaram em alterações significativas nas morfologias e mecanismos de fratura dos compósitos. Desta forma, pode-se afirmar que mesmo o tratamento com epoxisilanos, o qual resultou na maior resistência a ruptura, apresentou interface instável levando o compósito a fraturar de modo prematuro.

Por sua vez, a fratura do compósito de referência (figura 27) apresentou características do mecanismo de arrancamento de fibras (*pull out*) e fratura frágil da matriz polimérica. Vale resaltar que não foi observado descolamento da interface fibra/matriz.

Figura 27 Fratografia de compósito reforçado por 30 % em massa (aproximadamente 20 % em volume) de fibras de vidro comerciais (FV).



Sendo assim, pode-se afirmar que a fratura do compósito comercial ocorreu com a nucleação e colapso de inúmeras trincas assim como observado nas amostras com 20 % em volume de FNSA. Entretanto, diferentemente das amostras reforçadas com FNSA, a interface matriz/fibra se manteve estável até a etapa de propagação de trincas.

Finalmente, a análise de fratura indicou que a interface matriz/fibra do compósito reforçado por fibras de vidro comerciais é capaz de transmitir esforços de maneira mais eficaz que a interface dos compósitos reforçados pelas FNSA tratadas com epoxisilanos, o que esta de acordo com os resultados de resistência a tração apresentados no capítulo anterior.

4.3 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS

Ensaio complementares de DSC e TG (figura 29) foram realizados com o intuito de avaliar a estrutura e estabilidade térmica da matriz polimérica após a adição das FNSA, as quais apresentam efeito direto nas propriedades mecânicas do compósito. Os valores de temperatura de fusão, cristalinidade e temperatura de degradação estão sumarizados na tabela 8.

Tabela 8 Propriedades termofísicas de PBT puro (F00), 20% em volume de FNSA (F20) e 20% em volume de FNSA modificada com grupo organofuncional epóxi (FE).

Amostra	Temp. Fusão (°C)	Cristalinidade (%)	Temp. Degradação (°C)
F00	227	48	383
F20	227	56	383
FE	227	51	383

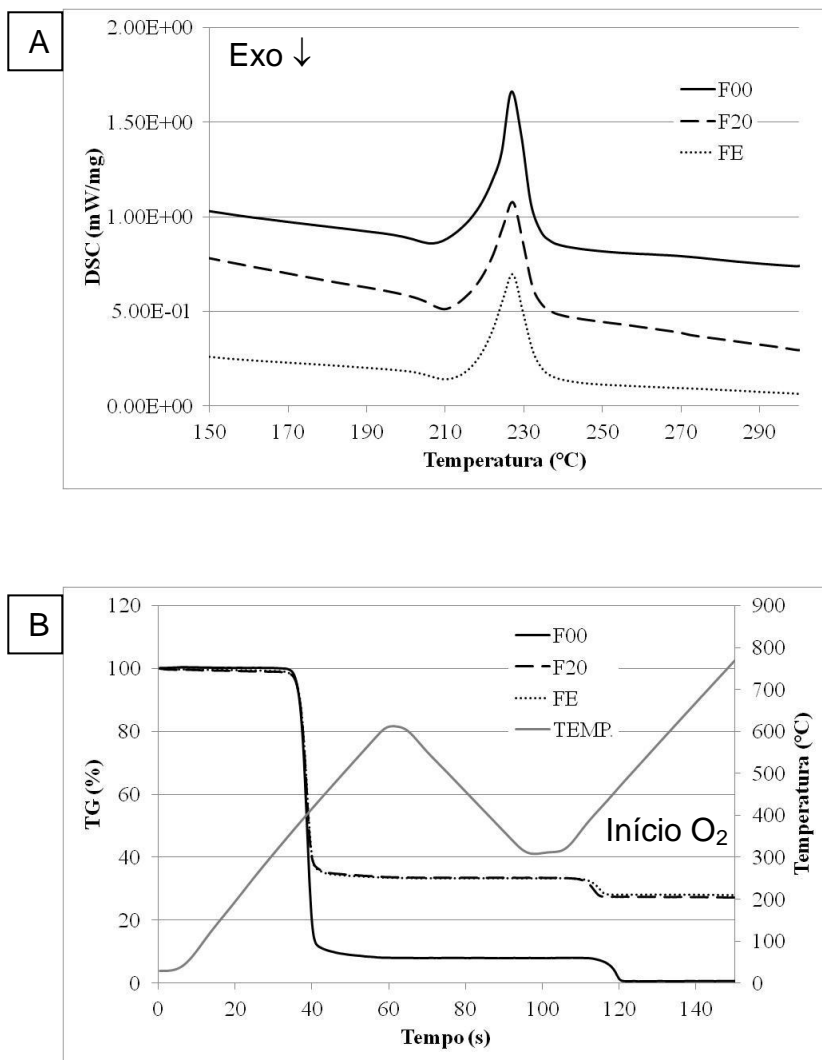
A adição das fibras sem e com tratamento não alterou a temperatura de pico de fusão da matriz de PBT (227°C). Desta forma, conforme o esperado, a presença das FNSA não alterou a morfologia da estrutura cristalina formada durante a solidificação do PBT. Entretanto, de forma inesperada, a cristalinidade da matriz de PBT passou de 48 % para 56 % com a adição de 20 % em volume de FNSA e para 51 % com a adição de 20 % em volume de FNSA modificada com epóxi.

A cristalinidade foi calculada através da fórmula:

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \frac{\Delta H_f \times 100}{96,36} \quad (2)$$

onde ΔH_f é a entalpia de fusão calculada a partir da integral dos picos da figura 29A, de forma que 46,22 J/g foi a entalpia de fusão observada para o PBT puro, 39,26 J/g para amostra carregada com 20 % de FNSA sem tratamento (F20) e 35,46 J/g para amostra carregada com 20 % de FNSA tratada com o grupo epóxi (FE). Por possuírem 20% em volume de FNSA incorporada (aproximadamente 28% em massa) a entalpia de fusão das amostras F20 e FE foram ajustadas para considerar apenas a entalpia da matriz através de regra de três simples, resultando em 54 J/g para a amostra F20 e 49,26 J/g para a amostra FE.

Figura 28 Variação de calorimetria (A) e perda de massa (B) em função da temperatura para as amostras PBT puro (F00), 20% em volume de FNNSA (F20) e 20% em volume de FNNSA modificada com grupo organofuncional epóxi (FE).



O ensaio de estabilidade térmica mostrou que a adição das fibras com e sem tratamento não alterou a temperatura de início de degradação da matriz de PBT (~383 °C). A temperatura de oxidação dos resíduos carbonizados (segundo aquecimento em atmosfera de O₂) foi de 390 °C para a amostra F20, 410 °C para a amostra FE e 450 °C para o PBT puro. Adicionalmente, a análise de massa residual confirmou a presença de aproximadamente 28% em massa de FNSA para as amostras F20 e FE.

O aumento de cristalinidade nas amostras F20 e FE indica que, apesar do seu tamanho (200 µm de comprimento com Ø 10µm), as FNSA favorecem a cristalização das cadeias poliméricas do PBT, o que pode colaborar para o aumento das propriedades mecânicas dos compósitos. Entretanto, mesmo apresentando a maior cristalinidade, a amostra F20 apresentou resistência à tração muito inferior a da amostra FE. Desta forma, pode-se afirmar que o efeito da cristalinidade nas propriedades mecânicas dos compósitos estudados é irrelevante quando comparada ao efeito de reforço promovido pelas FNSA.

A manutenção da temperatura de degradação térmica da matriz de PBT mesmo após a adição das FNSA e FNSAt indica que a presença das mesmas não afetou a estabilidade térmica ou os mecanismos de degradação da matriz polimérica. Por sua vez, o aumento da temperatura de degradação da amostra FE em relação a F20 durante o 2º aquecimento indica que os resíduos carbonizados da amostra FE apresentam maior reticulação. Este comportamento é coerente com a presença de ligações cruzadas na interface fibras/matriz da amostra FE. Finalmente, a presença das fibras diminuiu a temperatura de degradação dos resíduos carbonizados da matriz de PBT. Uma possível explicação para este efeito está no aumento da permeabilidade de oxigênio devido à presença das fibras em meio aos resíduos carbonizados.

5. CONCLUSÕES

Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais de sílica amorfa (FNSA) foram obtidos com sucesso. As FNSA apresentaram processabilidade similar às fibras de vidro curtas convencionais, moldando com facilidade em compósitos livres de aglomerados. Por sua vez, as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com as FNSA ficaram aquém das observadas em compósitos comerciais reforçados por fibras de vidro curtas. Entretanto, o tratamento de superfície com agentes de acoplamento do tipo silano mostrou-se uma técnica viável para aumentar a eficiência do reforço mecânico gerado pelas FNSA.

Os ensaios mecânicos demonstraram que a incorporação direta das FNSA, i. e. sem tratamento de superfície, atuam como reforços particulados de modo que foi observado aumento na rigidez do compósito, contudo, sem afetar de forma significativa a sua resistência a ruptura. Este comportamento é atribuído a uma baixa eficiência na transmissão de esforços cisalhantes entre a superfície das FNSA e a matriz polimérica. Por sua vez, os tratamentos de modificação de superfície das FNSA resultaram em alterações significativas nas propriedades mecânicas dos compósitos. Com a modificação de superfície com epoxisilanos foi observado um aumento de 40% na resistência a ruptura dos compósitos reforçados com 20% em volume de FNSA, enquanto que o tratamento com oligosilanos apresentou uma tendência de redução de aproximadamente 10%.

A análise da fratura dos corpos de prova comprovou que a ruptura dos compósitos reforçados por FNSA tem início com o colapso da interface entre fibras e matriz polimérica, o que indica que não foi possível estressar as FNSA no seu limite de resistência. Este comportamento se repete mesmo nas amostras com maior resistência mecânica, tratadas com epoxisilanos, entretanto, o mesmo não é observado no material comercial reforçado por fibras de vidro. Com uma interface estável, o material comercial justifica a resistência à ruptura 70% superior a observada no compósito reforçado por FNSA tratadas com epoxisilanos.

A avaliação térmica com infravermelho mostrou que as FNSA possuem uma superfície rica em hidroxilas. Esta composição química altamente polar confere às FNSA características adequadas para o tratamento com silanos, assim como um comportamento altamente higroscópico. Esta avaliação também revelou que mesmo após o tratamento de modificação as FNSA continuam apresentando, embora

com menor intensidade, comportamento higroscópico. Desta forma, a presença de água adsorvida, assim como a elevada polaridade da superfície das FNSA, pode resultar na baixa resistência à ruptura, quando comparado ao compósito comercial, observada nos compósitos reforçados com FNSA.

Finalmente, correlacionando os dados obtidos pela avaliação das diferentes modificações superficiais, propriedades mecânicas e mecanismos de reforço, pode-se afirmar que o potencial da técnica de modificação superficial estudada neste trabalho não foi todo explorado. A utilização de novos grupos organofuncionais, modificações híbridas ou sequenciais, alterações no parâmetro de modificação buscando estruturas multicamadas e mais homogêneas, entre outros, podem aproximar ainda mais as propriedades mecânicas do compósito PBT reforçado por FNSA dos valores obtidos por compósitos reforçados por fibras de vidro comerciais.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nem todos os resultados apresentados nesta dissertação puderam ser explicados completamente, permanecendo como oportunidade para novos trabalhos. Como sugestões de continuidade, apresentamos alguns tópicos que ainda necessitam de esclarecimentos adicionais:

- 1) Caracterização química e estrutural detalhada da superfície das FNSA após tratamento com os silanos: A avaliação apresentada neste trabalho foi indireta e qualitativa. Sendo assim, seria interessante confrontar os resultados obtidos com caracterizações diretas como XPS e análises de imagem de alta resolução como FEG e TEM. Adicionalmente, estas caracterizações permitiriam explicar a manutenção do comportamento higroscópico observado após o tratamento superficial e permitiriam quantificar o montante de silanos incorporados a superfície.
- 2) Caracterização via FTiR em tempo real das reações de hidrólise e condensação dos silanos, estudando o efeito de parâmetros como meio reacional, pH, tempo e temperatura. Este estudo permitiria compreender as reações de polimerização ao longo do tratamento superficial com silanos, e conseqüentemente permitiria o desenvolvimento de estruturas aprimoradas.
- 3) Avaliar as propriedades mecânicas de compósitos reforçados por FNSA modificadas por silanos contendo novos grupos organofuncionais e parâmetros de tratamento melhorados. Com os resultados dos estudos supracitados, será possível grafitar cadeias orgânicas na superfície das FNSA de maneira mais eficiente e direcionada, buscando aprimorar a adesão entre as FNSA e matrizes poliméricas.
- 4) Avaliar demais propriedades mecânicas como resistência ao impacto, flexão, entre outros, de forma a verificar potenciais aplicações para os compósitos reforçados por FNSA.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABDUL KHALIL, H.P.S. et. al. **Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review**. Materials & Design. Vol. 42 p. 353–368. 2012.

AL-SALEH, M. H; SUNDARARAJ, U. **Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites**. Composites: Part A. 2011.

ARKLES, B. **Silanes and Surfaces: Hydrophobicity, Hydrophilicity and Coupling Agents**. 2006. Disponível em: <http://www.gelest.com>. Acessado em: 24 out. 2011.

B_____. et. al. **Properties of Chemically Treated Natural Amorphous Silica Fibers as Polyurethane Reinforcement**. 2006. Disponível em: <http://www.interscience.wiley.com>. Acessado em: 24 out. 2011.

BARRA, G. M. O. **Compósito Poliuretano/Fibra Natural: Preparação e Estudo da Viabilidade de Utilização de Fibra Natural Inorgânica**. Monografia, Belo Horizonte, Brasil, 2004.

BERNATH, P. F. **The spectroscopy of water vapour: Experiment, theory and applications**. Phys. Chem. Chem. Phys, 4, p. 1501-1509. 2002.

BEYLER, C. L. HIRSCHLER, M. M. **Thermal decomposition of polymers**. In: HANDBOOK of fire protection engineering. Boston, Mass.: Society of Fire Protection Engineers. 1995, Cap. 7.

BORUP, B; WEISSENBACH, K. **Functional Fillers for Plastics**. 2008. Disponível em: <http://www.interscience.wiley.com>. Acessado em: 24 out. 2011.

CALLISTER JR., W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. S.l.: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CIMINELLI, R. R. **Crêterios Para A Formula o De Cargas E Reforços Minerais Em Termoplásticos**. In: Congresso Brasileiro do Plástico Reforçado, 5., 1988. São Paulo.

DA SILVA, R. V. **Compósito de resina poliuretana derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil. 2003.

DAVIS, D. C. et. al. **A strategy for improving mechanical properties of a fiber reinforced epoxy composite using functionalized carbon nanotubes**. Composites Science and Technology. Vol. 71, p. 1089–1097. 2011.

DIBENEDETTO, A.T. **Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review**. Materials Science and Engineering. A302, p. 74–82. 2001.

ESPER, J. A. M. M. **Caracteriza o Mineralógica de Espongilito da Região de João Pinheiro, MG**. Disserta o de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 2000.

FREIRE, E. MONTEIRO, E. E. C. CYRINO, J. C. R. **Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, edi o julho/setembro, p. 25-32. 1994.

JANG, J. et. al. **Experimental and analytical investigation of mechanical damping and CTE of both SiO₂ particle and carbon nanofiber reinforced hybrid epoxy composites**. Composites: Part A. Vol. 42, p. 98–103. 2011.

JRADI, K. et. al. **Control of the chemical and physical behaviour of silicon surfaces for enhancing the transition from hydrophilic to superhydrophobic surfaces**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 374, p. 33–41. 2011.

KHOLODOVYCH, V. WELSH, W. J. **Thermal-Oxidative Stability and Degradation of Polymers**. In: Physical Properties of Polymers Handbook. Springer. 2007, Cap. 54

KU, H. et. al. **A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites.** Composites: Part B. Vol. 42, p. 856–873. 2011.

KUN-YI A. L. AH-HYUNG A. P. **Effects of Bonding Types and Functional Groups on CO₂ Capture using Novel Multiphase Systems of Liquid-like Nanoparticle Organic Hybrid Materials.** Environ. Sci. Technol. Vol. 45, p. 6633–6639. 2011.

LAURA, D. M. et. al. **Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6.** Polymer. vol. 43, p. 4673–4687. 2002.

LEYDEN, D. E. et. al. **Studies of alkoxy silane hydrolysis and condensation by fourier-transform infrared spectroscopy with a cylindrical internal-reflection cell.** Analytica Chimica Acta, 200, p. 459-468. 1987.

MALLICK, P. K. **Fiber-Reinforced Composites:** Materials, Manufacturing and Design. S.l.:Marcel Dekker, Inc. 1993.

MARK, J. E. **Polymer Data Handbook.** Oxford University Press, Inc. 1999.

MARTINS, R.R.I. et. al. **Estudo da viabilidade de utilização de fibras naturais curtas em matrizes de resina epóxi.** Matéria (Rio J.) vol.13 no.4, Rio de Janeiro. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br>. Acessado em 27 set. 2012.

MUELLER, R. et. al. **OH Surface Density of SiO₂ and TiO₂ by Thermogravimetric Analysis.** Langmuir 19, p. 160-165. 2003.

PIZZITOLA, I. C. P. **Efeito da incorporação de fibras curtas de sílica amorfa em compósitos de polipropileno utilizados pela indústria automotiva nacional.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil 2011.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros.** S.l.:Liber, 2000.

ROBERT, T. **Rapid Growth Forecast For Carbon Fibre Market.** Reinforced Plastics. Vol. 51, Issue 2, p. 10-13. 2007.

SEGATELLI, M. G et al. **Polypropylene and silica short fibers composites.** Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, Vol. 33, n. 1, p. 95-102, 2012.

SEGATELLI, M. G; YOSHIDA, I. V. P; GONÇALVES, M. P. **Natural silica fiber as reinforcing filler of nylon 6.** Composites: Part B, vol. 41, p. 98–105. 2010.

SILVA, V. P; GONÇALVES, M. P; YOSHIDA, I. V. P. **Biogenic Silica Short Fibers as Alternative Reinforcing Fillers of Silicone Rubbers.** 2004. Disponível em: <http://www.interscience.wiley.com>. Acessado em: 24 out. 2011.

SINGH, B. SHARMA, N. **Mechanistic implications of plastic degradation.** Polymer Degradation and Stability, Vol. 93, p. 561-584. 2008.

VANSANT, E.F; VAN DER VOORT, P; VRANCKEN, K.C. **Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface.** New York: Elsevier Science, 1995.

XIAMETER. **Silane Coupling Agents: A Guide to Silanes Solutions.** Disponível em: <http://www.xiameter.com>. Acessado em: 24 out. 2011.

XIE, Y. et. al. **Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review.** Composites: Part A. Vol. 41, p.806–819. 2010.

YOUNG, P. D. NOTESTEIN, J. M. **The Role of Amine Surface Density in Carbon Dioxide Adsorption on Functionalized Mixed Oxide Surfaces.** ChemSusChem, Vol. 4, p. 1671 – 1678. 2011.