

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

Tese Doutorado



**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DO USO DE FIBRAS DE
EUCALYPTUS COMO REFORÇO ALTERNATIVO EM COMPÓSITOS DE
SILICONA**

Simone Ungari Azzolino Redondo

Orientadora: Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida

Co-Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves

Campinas, 29 de agosto de 2003

UNIDADE	<u>IQ</u>
Nº CHAMADA	<u>56646</u>
V	EX
TOMBO BC/	<u>56646</u>
PROC.	<u>16-124/03</u>
C	☐
D	☒
PREÇO	<u>R\$ 11,00</u>
DATA	
Nº CPD	

Ebid 202902

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

R249a

Redondo, Simone Ungari Azzolino.

Avaliação da potencialidade do uso de fibras de *Eucalyptus* como reforço alternativo em compósitos de sílica / Simone Ungari Azzolino Redondo. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Inez Valéria Pagotto Yoshida

Co-orientadora: Maria do Carmo Gonçalves

Tese (Doutorado) – Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Fibras de celulose. 2. Modificação de
superfície. 3. Compósitos. 4. Sílica. I. Yoshida,
Inez Valéria Pagotto. II. Gonçalves, Maria do Carmo
III. Universidade Estadual de Campinas. IV. Título.

À minha mãe e ao meu pai, por tudo.

Ao meu grande amor, Diogo.

À minha filha Ana Carolina.

Agradecimentos

À Profa. Dra. Valéria, que sempre foi um grande exemplo de conduta profissional, ética e pessoal, e esteve presente em todos os momentos, disposta a ajudar e orientar.

À Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves, pela co-orientação e sugestões que muito contribuíram para este trabalho.

À Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti, pela convivência muito agradável, ajuda e sugestões.

A todos os colegas de laboratório, por todos os momentos felizes, e os nem tanto, durante estes longos quatro anos: Nadia, Radô, Marco, Roseli, Silvana, Macê, Lili, Silvia, Leds, Antonio, Clodoaldo, Renato, Samanta, Luís, Adair, Cristiana, Cleide, Lucila.

Aos novos integrantes do grupo: Ciça, Viviane, Cassiane, Juliana, Helga, Emerson, Almir, Rose.

À Diva, por toda a ajuda no laboratório.

Aos técnicos do Instituto, aos funcionários da biblioteca e do xerox.

A todos que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

À FAPESP pela bolsa e auxílios concedidos.

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Simone Ungari Azzolino Redondo
 Filiação José Rolando Azzolino e Dulce Maria Ungari Azzolino
 Nascimento 19/02/1974 - Araraquara/SP - Brasil
 RG 242196974 SSP - SP - 24/03/1998
 CPF 20549936890
 Endereço residencial Rua Professor Adalberto Nascimento, nº20, bl 3A, ap401
 13030-730 - São Bernardo – CAMPINAS, SP
 Telefone: 19 32720273
 Endereço profissional Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Departamento de
 Química Inorgânica
 Cidade Universitária Zeferino Vaz Distrito de Barão Geraldo - CAMPINAS
 13083-970, SP
 Telefone: 19 37883039
 E-mail: sungaria@iqm.unicamp.br

Formação Acadêmica/Titulação

Início - Doutorado em Química.
 1999 Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
 Título: Avaliação da potencialidade do uso de fibras de Eucalyptus como um reforço alternativo em compósitos de silicóna.
 Orientador: Inez Valéria Pagotto Yoshida
 Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
 1997 - Mestrado em Química.
 1999 Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
 Título: Filmes de Siliconas Policíclicas. Obtenção, Caracterização e Avaliação da Permeabilidade a Gases., Ano de obtenção: 1999
 Orientador: Inez Valéria Pagotto Yoshida
 Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
 1993 - Graduação em Bacharel Em Química Com Atribuições Tecnológicas.
 1997 Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
 Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
 1993 - Graduação em Licenciatura Em Química.
 1999 Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil

Trabalhos completos publicados em anais

1. REDONDO, S. U. A., GONÇALVES, MC, YOSHIDA, I. V. P.
 Efeito do tratamento da superfície de fibras de celulose na obtenção de compósitos fibras/polímero In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, 2002, Natal - RN. Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais. , 2002.
2. REDONDO, S. U. A., YOSHIDA, I. V. P., GONÇALVES, MC
 Estudo da decomposição térmica de compósitos fibras de celulose/silicóna In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, 2002, Natal - RN. Anais do XV Congresso de Engenharia e Ciência de Materiais. , 2002.

3. REDONDO, S. U. A., GONÇALVES, MC, YOSHIDA, I. V. P.

Efeito do agente de acoplamento silano nas propriedades de compósitos fibras de *Eucalyptus*/silicona In: 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2001, Gramado - RS. Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros. , 2001.

4. REDONDO, S. U. A., JOSE, N. M., SCHIAVON, MA, YOSHIDA, I. V. P.

Preparação de membranas via pirólise parcial de um híbrido organo-inorgânico In: 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2001, Gramado. Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros. , 2001.

Trabalhos resumidos publicados em anais

1. REDONDO, S. U. A., PINA, S. R. O., SCHIAVON, MA, YOSHIDA, I. V. P.

Investigation of thermal decomposition kinetics of silicone networks precursors of silicon oxycarbides glasses In: 5th Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials, 2001, Foz do Iguaçu. Anais do 5th Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials. , 2001. p.90 –

2. REDONDO, S. U. A., RADOVANOVIC, E., GONÇALVES, MC, YOSHIDA, I. V. P.

Silicone Elastomer reinforced with *Eucalyptus* pulp fibers In: 6º International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, 2001, Recife. Anais do 6º International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials. , 2001. p.213 –

3. REDONDO, S. U. A., RADOVANOVIC, E., GONÇALVES, MC, YOSHIDA, I. V. P.

Chemical modification of *Eucalyptus* fibers with triethoxyvinylsilane In: 7º Congresso Brasileiro de Microscopia de Materiais, 2000, São Pedro. Anais do 7º Congresso Brasileiro de Microscopia de Materiais. , 2000.

4. REDONDO, S. U. A., RADOVANOVIC, E., GONÇALVES, MC, YOSHIDA, I. V. P.

Silicone/*Eucalyptus* fiber composite In: VII Simposium Latino Americano de Polímeros, 2000, Havana. Anais do VII Simposium Latino Americano de Polímeros. , 2000. p.233 –

5. REDONDO, S. U. A., YOSHIDA, I. V. P., RADOVANOVIC, E., TORRIANI, Í. L.

Estudo Morfológico de Filmes de Siliconas Policíclicas In: IX Reunião de Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 1999, Campinas - SP. Livro de resumos do IX Reunião de Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. , 1999. p.92 –

6. REDONDO, S. U. A., YOSHIDA, I. V. P.

Filmes de siloxanos altamente reticulados. Obtenção, Caracterização e Avaliação da permeabilidade a Gases. In: 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1998, Poços de Caldas - MG., Livro de resumos, 1998. p.QM068 –

7. REDONDO, S. U. A., YOSHIDA, I. V. P., RADOVANOVIC, E.

Polycyclic Silicone Network, Morphology and Gas Permeability In: VI Simpósio Latino Americano de Polímeros, 1998, Vinã Del Mar - Chile. Livro de resumos , 1998. p.PI51 –

8. REDONDO, S. U. A., YOSHIDA, I. V. P., FELISBERTI, M. I.

Obtenção de redes de silcona a partir de oligômeros cíclicos funcionalizados. In: 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1997, Poços de Caldas - MG. , 1997. p.QM056 –

9. REDONDO, S. U. A., YOSHIDA, I. V. P., CANTO, C. A. F.

Obtenção e Caracterização de poli(silarilenos-siloxanos) In: 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1996, Poços de Caldas - MG. Livro de Resumos. , 1996. p.QM089 –

10. REDONDO, S. U. A., YOSHIDA, I. V. P., CANTO, C. A. F., WERLANG, M. M.

Estudo da influência da massa molar sobre o comportamento térmico do poli(tetrametil-p-silfenilenossiloxano) In: 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1995, Caxambu - MG. Livro de Resumos - 18 SBQ. , 1995. p.QM068 –

Trabalhos resumidos expandidos publicados em anais

1. REDONDO, S. U. A., RADOVANOVIC, E., YOSHIDA, I. V. P., TORRIANI, Í. L.

Filmes de Siliconas Policíclicas. Estudo Morfológico por SAXS e Avaliação da Permeabilidade a gases. In: 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, 1999, Águas de Lindóia - SP. Anais do 5º Congresso Brasileiro de Polímeros. , 1999.

Artigos completos publicados em periódicos

1. REDONDO, S. U. A., GONÇALVES, MC, YOSHIDA, I. V. P.

"*Eucalyptus* Kraft Pulp fibers as an alternative reinforcement of silicone composites. II. Thermal, Morphological and Mechanical Properties of the Composites". Journal of Applied Polymer Science. New York: , no prelo.

2. REDONDO, S. U. A., RADOVANOVIC, E., GONÇALVES, MC, YOSHIDA, I. V. P.

Eucalyptus Kraft pulp fibers as an alternative reinforcement of silicone composites. I. Characterization and chemical modification of *Eucalyptus* fibers with organosilane agent. Journal of Applied Polymer Science. New York: , v.85, n.12, p.2573 - 2579, 2002.

3. REDONDO, S. U. A., PINA, S. R. O., SCHIAVON, MA, YOSHIDA, I. V. P.

Investigation on kinetics of Thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. Amsterdã: , v.304, n.1-3, p.92 - 100, 2002.

4. REDONDO, S. U. A., RADOVANOVIC, E., TORRIANI, Í. L., YOSHIDA, I. V. P.

Polycyclic silicone membranes. Synthesis, characterization and permeability evaluation. Polymer. Amsterdã: , v.42, p.1319 - , 2001.

Outras informações relevantes

Experiência:

1. Estágio supervisionado de Docência Plena na disciplina de Química Geral Experimental, para os cursos de Engenharia Química e Mecânica da UNICAMP, totalizando 120 h, no período de 01-03-2002 a 06-07-2002.

2. Estágio supervisionado de Apoio a Docência, na disciplina de Química Orgânica e Inorgânica Experimental, para o curso de Química noturno da UNICAMP, totalizando 120 h, no período de 06-08-2001 a 11-12-2001.

Resumo

Neste trabalho foram preparados compósitos de sílica reforçados com fibras curtas de polpa de *Eucalyptus*. Os compósitos foram preparados empregando-se fibras sem tratamento e modificadas com três diferentes agentes silanos de acoplamento, viniltriethoxissilano, metiltrimethoxissilano e γ -glicidoxipropiltrimethoxissilano, utilizando THF ou etanol como solventes. As fibras foram caracterizadas antes e após as reações de modificação, e a presença do silano na superfície das fibras foi observada através das espectroscopias de infravermelho, energia dispersiva e fotoeletrônica de raios-X. A morfologia das fibras foi investigada por microscopias eletrônica de varredura, ótica e de força atômica. O tratamento da superfície das fibras melhorou a adesão na interface fibra-matriz, através da formação de ligações covalentes entre a superfície modificada da fibra e a matriz de sílica. Nos compósitos preparados com fibras modificadas com silanos em etanol foi obtida uma melhor dispersão destas na matriz, levando a uma melhora significativa na resistência à tração, comparada à matriz de sílica pura. No entanto, os compósitos preparados com fibras modificadas com silanos em THF, ou sem tratamento, apresentaram propriedades similares, o que foi explicado pela distribuição irregular das fibras na matriz. As propriedades de tração dos compósitos apresentaram maior dependência da distribuição das fibras na matriz do que da natureza da interface. A estabilidade térmica dos compósitos foi menor que a da matriz de sílica pura, apresentando um mecanismo de degradação distinto, devido à degradação das fibras de celulose nestes compósitos. Concluiu-se que as fibras de *Eucalyptus* podem ser empregadas como um reforço alternativo em matriz de sílica, para aplicações que não necessitem suportar altas cargas.

Abstract

In this study, silicone composites reinforced with short *Eucalyptus* pulp fibers were obtained. Composites were prepared with untreated fibers and also with fibers modified with three different silane coupling agents, as vinyltriethoxysilane, methyltriethoxysilane, and γ -glicidoxypropyltrimethoxysilane, using THF or ethanol as a solvent. The fibers were characterized prior to and after chemical modification, and the presence of silane coating on the fiber surface was observed by infrared, energy dispersive and X-ray photoelectron spectroscopies. The morphology of the fibers was investigated by field emission scanning electron, optical and atomic force microscopies. The surface treatment improved the adhesion at fiber-matrix interface, trough the formation of covalente bonds at modified fiber surface and silicone matrix. In composites obtained with silane/ethanol modified fibers, a better dispersion of fibers into the matrix was achieved, with a significant improvement in the tensile strength compared with that of the pure silicone matrix. However, the composites obtained with untreated and silane/THF modified fibers showed similar properties, what is explained by irregular distribution of fibers into the matrix. Consequently, the tensile properties of the composites were found to depend more on the fiber dispersion in the matrix than on the interface nature. The thermal stability of the composites was lower than that of the silicone matrix, with a distinct mechanism of degradation, due to the presence of the cellulosic fibers in these composites. In conclusion, the *Eucalyptus* fibers can be used as an alternative reinforcement in silicone composites for applications that do not require high load bearings.

Índice Geral

I. INTRODUÇÃO	1
<i>I.1. Fibras de celulose provenientes de madeira</i>	2
<i>I.2. Fibras vegetais como agentes de reforço</i>	9
<i>I.3. Compósitos poliméricos com fibras vegetais</i>	12
<i>I.3.1. Polissiloxanos ou siliconas</i>	14
II. OBJETIVOS	20
III. PARTE EXPERIMENTAL	21
<i>III.1. Materiais de Partida</i>	21
<i>III.2. Caracterização e modificação das fibras de Eucalyptus e da celulose microcristalina</i>	22
<i>III.3. Compósitos com matriz de sílica</i>	25
<i>III.4. Caracterização</i>	27
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
<i>IV.1. Cargas de celulose – fibras de Eucalyptus e celulose microcristalina (CM)</i>	31
<i>IV.1.1. Caracterização das cargas</i>	31
<i>IV.1.2. Modificação da superfície das fibras e da CM com silanos</i>	41
<i>IV.1.3. Avaliação da modificação das fibras e da CM</i>	46
<i>IV.2. Compósitos</i>	63
<i>IV.2.1. Matriz de sílica</i>	63
<i>IV.2.2. Compósitos</i>	65
<i>IV.2.2.1. Análise morfológica</i>	65
<i>IV.2.2.2. Análise dinâmico-mecânica</i>	71
<i>IV.2.2.3. Propriedades mecânicas</i>	76
<i>IV.3. Degradação térmica dos compósitos</i>	84
<i>IV.3.1. 82 Degradação térmica sob atmosfera oxidante (ar sintético)</i>	84
<i>IV.3.2. Degradação térmica sob atmosfera inerte (pirólise)</i>	89
V. CONCLUSÕES	108
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

Lista de abreviaturas

PDMS – poli(dimetilsiloxano)

T_g – transição vítrea

VS - viniltrietoxissilano

MS - metiltrimetoxissilano

GS - γ -glicidoxipropiltrimetoxissilano

PDMS-Vi - poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com grupos vinila

PMS – poli(metilsiloxano)

D_4^V – 1,3,5,7-tetравинил- 1,3,5,7-tetrametilciclotetrassiloxano

CM – celulose microcristalina

CM/VS – celulose microcristalina modificada com VS

SFP – compósito sílica/fibras de *Eucalyptus* sem tratamento

SFVT – compósito sílica/fibras de *Eucalyptus* tratadas com VS em THF

SFVE – compósito sílica/fibras de *Eucalyptus* tratadas com VS em etanol

SFME – compósito sílica/fibras de *Eucalyptus* tratadas com MS em etanol

SFGVE – compósito sílica/fibras de *Eucalyptus* tratadas com GS/VS em etanol

SCP – compósito sílica/CM sem tratamento

SCVE – compósito sílica/CM tratada com VS em etanol

δ - deformação

ν - estiramento

I. INTRODUÇÃO

Compósitos podem ser definidos como materiais multifásicos que exibem um conjunto de propriedades derivadas das fases constituintes [1]. Em geral, o termo compósito tem sido empregado de modo mais específico para materiais onde as fases constituintes apresentam diferentes propriedades e são separadas por uma interface bem definida. Dentro desta definição encontram-se os compósitos reforçados com fibras, materiais particulados ou laminados [1,2].

O emprego de fibras naturais na confecção de materiais compósitos não é recente. Segundo Bledzki [3], desde o final do século XIX tem-se notícias da utilização de compósitos de resinas poliméricas com fibras naturais, como algodão, papel, entre outras. No século XX, a partir da década de 70, foram descritos alguns estudos sobre o emprego de fibras vegetais em compósitos com poliolefinas, poliésteres e cimento [4-6], bem como a modificação da superfície das fibras previamente à mistura destas com materiais poliméricos, como por exemplo, em compósitos fibras/resinas de fenol-formaldeído [7]. Entretanto, até o final da década de 80, relativamente poucos estudos foram desenvolvidos, provavelmente devido à grande utilização de produtos industrializados constituídos de blendas e de polímeros puros, provenientes principalmente de fontes fósseis como o petróleo. Com o passar dos anos, a quantidade de resíduos sólidos gerados em todo o mundo, pelos setores industriais e residenciais, se tornou imensa e muito preocupante, causando sérios danos ambientais. A pressão promovida por ambientalistas e o surgimento de legislações em vários países para o controle de poluição e para a redução de resíduos, passou a incentivar a busca por novos materiais, ou novas aplicações de materiais já conhecidos e pouco poluentes. O aumento da demanda por materiais pouco agressores ao meio ambiente, provenientes de fontes renováveis ao invés de petroquímicas, pode ser observado pelo número crescente de publicações nesta área. A partir de 1991 o número de artigos relacionados à obtenção e ao estudo de compósitos baseados em fibras naturais cresceu significativamente [3]. Dentre estas fibras, as provenientes de madeira têm sido objeto de vários estudos [8-15].

Uma grande variedade de matrizes poliméricas têm sido estudadas; entretanto, não foi encontrada até o momento a descrição de compósitos contendo matrizes inorgânicas como o polissiloxano, ou silicona, empregando-se fibras naturais como reforço. Dessa forma, optou-se por estudar compósitos de matriz de silicona reforçada com fibras de *Eucalyptus*, uma vez que estes polímeros necessitam de agentes de reforço para melhorar suas propriedades mecânicas.

1.1. Fibras de celulose provenientes de madeira

As madeiras são classificadas em gymnospermas (madeiras moles) e angiospermas (madeiras duras). Na madeira, ocorrem diferentes tipos de células vegetais, como traqueídeos, células de parênquima, elementos de vaso e fibras [16]. Na Figura 1 são apresentados as diferentes células encontradas nas madeiras duras e moles. Nas primeiras, como é o caso do *Eucalyptus*, 50% ou mais de seu volume é constituído de células na forma de fibras e traqueídeos [17].

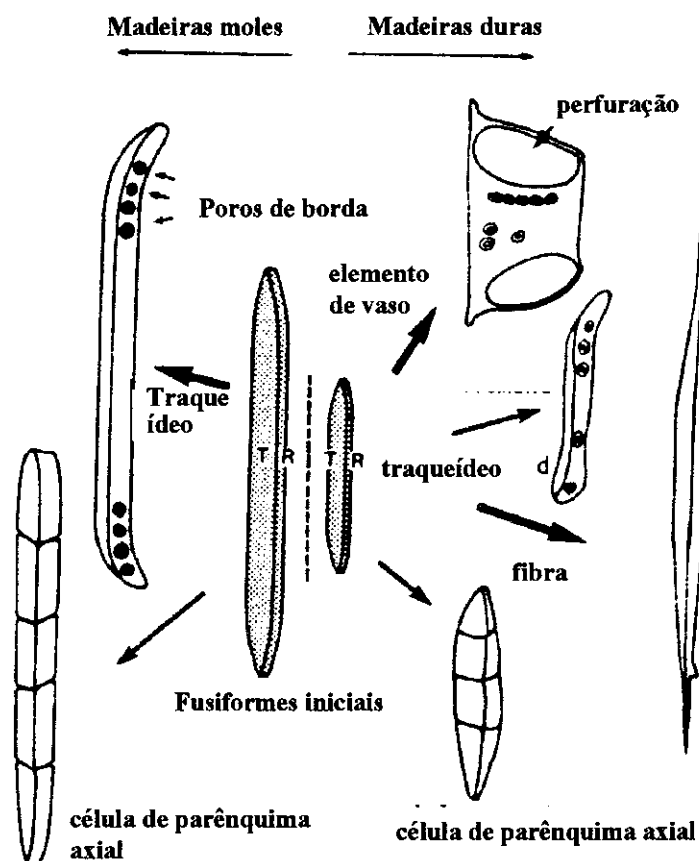


Figura 1. Formato das células presentes nas madeiras duras e moles [16].

Na madeira, a parede das células é formada por camadas co-axiais de microfibrilas de celulose, dispersas numa matriz amorfa de hemiceluloses. Nos últimos estágios do ciclo de crescimento são formadas as ligninas, que solidificam as paredes destas células [17], as quais são constituídas basicamente de uma parede primária (P) e de paredes secundárias (S). Estas últimas são formadas por 3 sub-camadas, S_1 , S_2 e S_3 , originadas a partir de diferentes orientações das microfibrilas de celulose. A camada denominada lamela média (ML) é localizada entre células adjacentes, como pode ser observado na microscopia eletrônica de transmissão de um traqueídeo presente na espécie *Douglas-fir*, Figura 2.

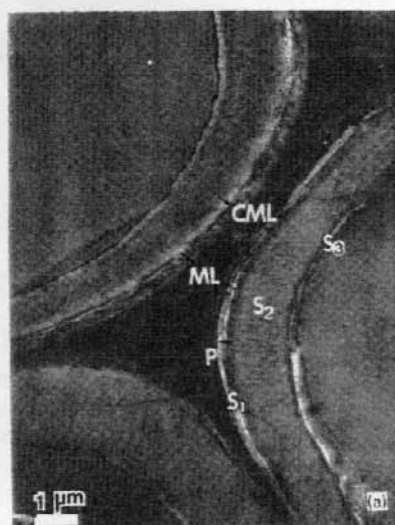
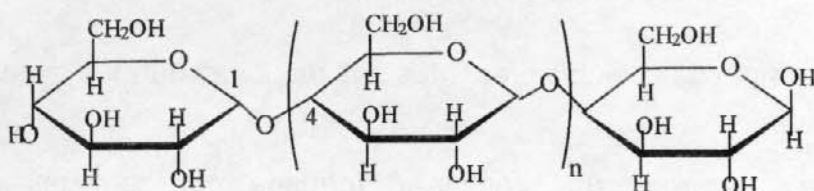


Figura 2. Seção transversal de traqueídeos da espécie *Douglas-fir* [18].

A celulose é o principal componente estrutural da parede celular da fibra, e corresponde a um polissacarídeo linear, constituído apenas por unidades de β -D-glicose, conectadas por ligações glicosídicas β -1,4 [19].



As cadeias de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, sendo as primeiras responsáveis por uma certa rigidez das cadeias poliméricas, e as segundas pela formação da fibra vegetal. As cadeias de celulose se agrupam formando micelas, que por sua vez se agregam em microfibrilas, as quais se agregam em macrofibrilas ($0,4\mu\text{m}$), formando assim a fibra, conforme pode ser observado na Figura 3.

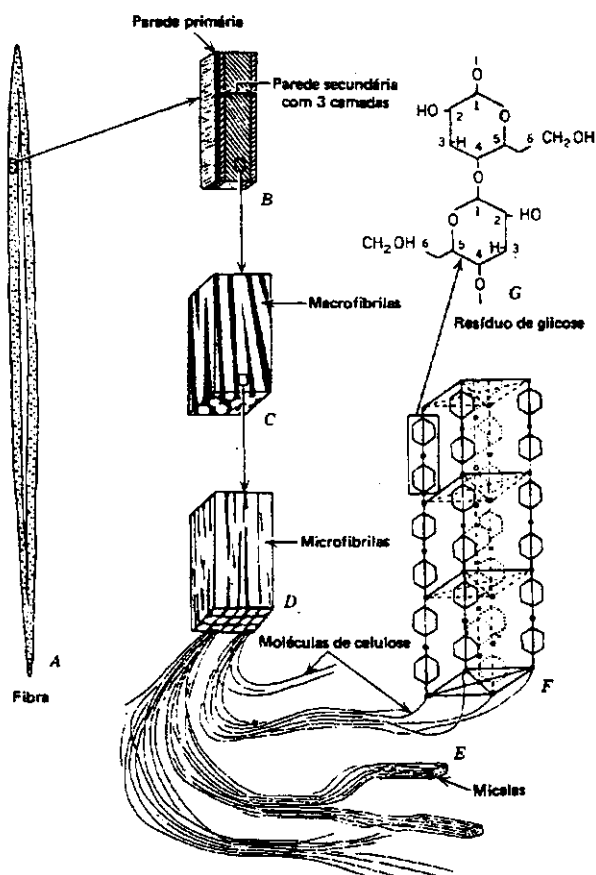


Figura 3. Esquema da formação da estrutura da fibra de celulose a partir de cadeias poliméricas de celulose [20].

As ligações de hidrogênio existentes entre as cadeias de celulose não são arranjadas aleatoriamente, mas sim de forma regular, o que resulta num sistema ordenado. Deste modo, a celulose é um polímero parcialmente cristalino, apresentando duas formas cristalinas principais: celulose I, a qual é encontrada na natureza, e celulose II, que é o resultado da mercerização ou regeneração da sua forma nativa [21]. Os parâmetros de cela unitária obtidos para a celulose I correspondem a um sistema monoclinico [22].

As hemiceluloses são polissacarídeos constituídos por diferentes unidades de açúcares, como as hexoses D-manose e D-galactose, as pentoses D-xilose e L-arabinose, entre outros, e em menor quantidade por alguns derivados ácidos. Na

Figura 4 encontram-se ilustradas as estruturas moleculares das seis unidades de açúcares mais comumente encontradas nas hemiceluloses.

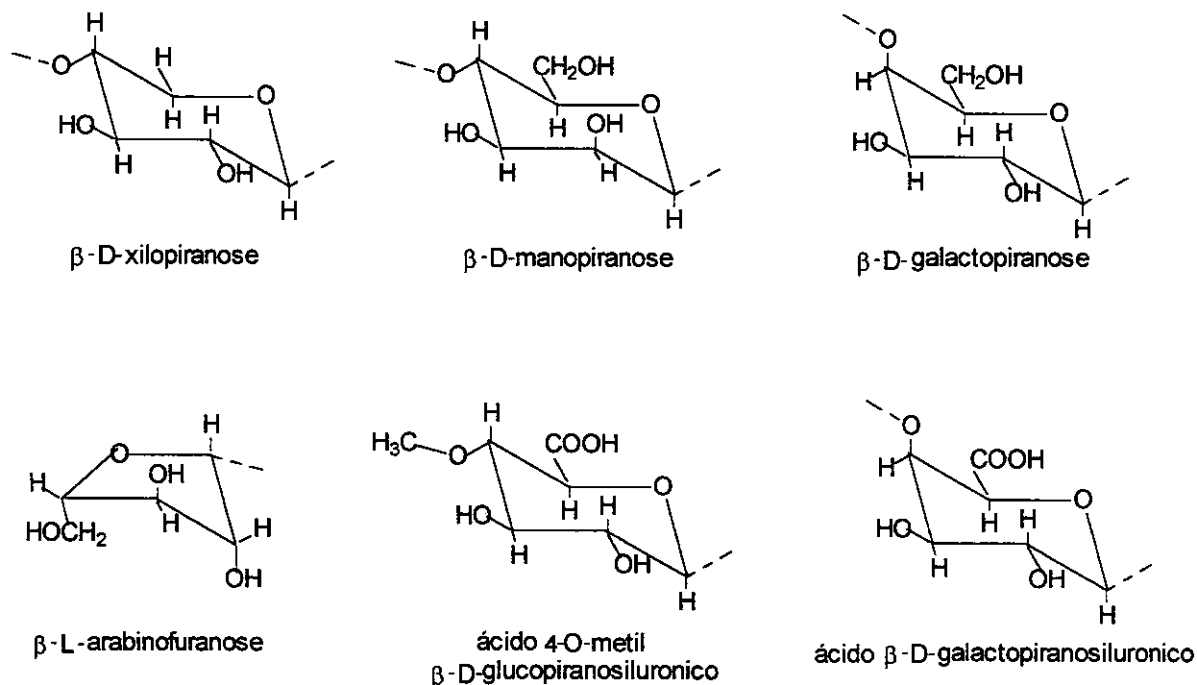


Figura 4. Unidades sacarídicas comumente encontradas nas hemiceluloses de madeiras [21].

As hemiceluloses possuem massa molar bem menor que a celulose, grupos laterais e em alguns casos ramificações, e estão sempre associadas à celulose nos tecidos vegetais. Devido à ausência de cristalinidade, baixa massa molar e configuração irregular e ramificada, as hemiceluloses são responsáveis por diversas propriedades importantes das pastas celulósicas, pois absorvem água facilmente, contribuindo para o intumescimento, mobilidade interna e para o aumento da flexibilidade das fibras [20].

As ligninas são polímeros complexos com constituintes aromáticos e alifáticos, provenientes, principalmente, da polimerização dos álcoois descritos na Figura 5, sendo a razão entre esses componentes variável dependendo das condições geográficas [16,20].

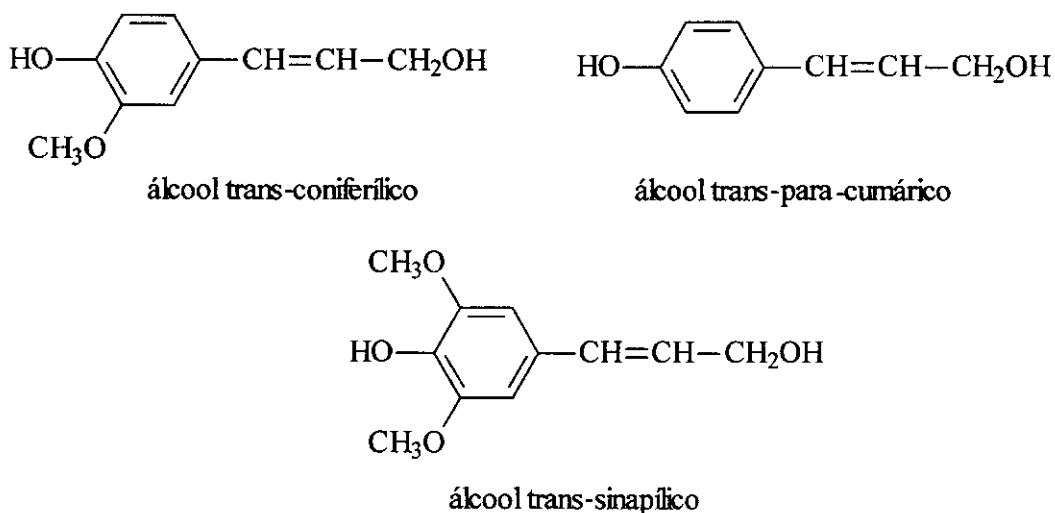


Figura 5. Álcoois precursores da lignina.

A lignina atua como agregante das fibras de celulose, sendo o principal constituinte da lamela média, ou camada intercelular, que é a substância contida entre as paredes primárias de duas células adjacentes. Embora suas propriedades mecânicas não sejam tão boas quanto às da celulose, as ligninas conferem rigidez à parede celular e também protegem as células da umidade [16].

Outras substâncias de baixa massa molar também estão presentes em menor quantidade nas fibras de madeiras. Estas são divididas em matéria orgânica e inorgânica. As substâncias orgânicas englobam compostos aromáticos como taninas, flavonóides, terpenos, ácidos alifáticos saturados e insaturados e álcoois. Dentre as substâncias inorgânicas tem-se principalmente cálcio, potássio e magnésio, e em espécies tropicais pode-se encontrar também o silício [17].

As fibras de celulose empregadas neste estudo são provenientes da polpa de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*, tendo sido obtidas através de um processo de polpação Kraft, para emprego na fabricação de papel.

Como descrito anteriormente, a madeira é constituída de fibras em múltiplas camadas, ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina [20]. A separação destas fibras é conseguida através de processos de polpação, os quais podem ser

químicos ou mecânicos [19]. No processo químico de polpação ocorre principalmente a deslignificação, que envolve a fragmentação degradativa da lignina e a dissolução ou dispersão dos fragmentos no licor de cozimento, sob altas pressões e temperatura, empregando condições ácidas, neutras ou alcalinas [17]. No entanto, devido às condições agressivas do meio, os carboidratos também são atacados pelo licor de cozimento, levando a uma certa degradação da celulose [19].

Um dos processos químicos de polpação alcalina mais utilizados é a polpação Kraft ou sulfato, que utiliza uma mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio no licor de cozimento. Na madeira nativa, as fibras apresentam percentagens similares dos constituintes básicos. Por exemplo, o *pinus* apresenta 39% de celulose, 30 % de hemicelulose e 27 % de lignina. Após o processo de polpação Kraft, a constituição das fibras passa a ser de 73,3 % de celulose, 18,9 % de hemicelulose e 6,3 % de lignina. Os extrativos correspondem a 4,0 e 1,1 % antes e após a polpação, respectivamente. No entanto, a estrutura e a composição das fibras são influenciadas pelas condições climáticas, idade e ainda pelo processo de digestão da madeira [17].

A polpa obtida após o processo químico é marrom, devido principalmente ao resíduo de lignina, sendo necessária uma etapa subsequente de branqueamento, para a remoção da lignina residual. Até recentemente, o Cl_2 e alguns de seus derivados eram utilizados como agentes de branqueamento. Atualmente, devido a pressões ambientais, têm sido preferidos processos que não envolvem a presença de cloro elementar [17]. Na Figura 6 é apresentado um esquema da obtenção das fibras a partir da madeira.

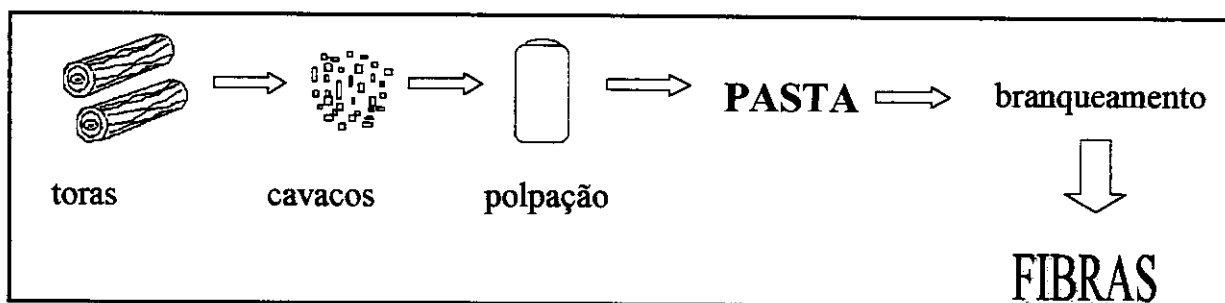


Figura 6. Esquema de obtenção das fibras de *Eucalyptus* a partir da madeira.

1.2. Fibras vegetais como agentes de reforço

A utilização de fibras vegetais na forma de enchimento ou de reforço em materiais poliméricos apresenta uma série de vantagens, por se tratar de um material não abrasivo e flexível durante o processamento, características que garantem a integridade dos equipamentos [14]. Além disso, as fibras apresentam um baixo custo, boas propriedades mecânicas e baixa densidade, não apresentam toxicidade, são biodegradáveis, e por serem renováveis, com seu crescimento incorporaram o CO₂ atmosférico, contribuindo para diminuição do efeito estufa. Uma outra vantagem é o fato de existirem fontes vegetais disponíveis em abundância, com propriedades variadas, abrindo muitas possibilidades de estudo [23,24]. Em termos da variedade de fibras vegetais utilizadas na obtenção de compósitos, pode-se encontrar inúmeros trabalhos envolvendo: “henequen”, “flax”, sisal, juta, de abacaxi, de coco, bagaço de cana de açúcar, palmeiras, *Eucalyptus*, cerragem, etc [12,15,23,25-30]. Além de fibras naturais não processadas, também são encontrados estudos envolvendo a reutilização de fibras vegetais, como jornal reciclado [30] e fibras empregadas na confecção de carpetes [32].

Muitas vezes as fibras são usadas para reduzir custos, na forma de cargas inertes ou enchimento [14], em outros são empregadas como cargas ativas ou agentes de reforço em matrizes poliméricas. O bom desempenho dos materiais compósitos resultantes depende de uma boa adesão fibra-matriz, com a finalidade de possibilitar a transferência de tensão da matriz para as fibras [33]. Deste modo, o grau de adesão entre fibra e matriz polimérica exerce papel importante nas propriedades mecânicas finais do compósito. No entanto, as fibras de celulose apresentam caráter hidrofílico, devido à presença de grande quantidade de grupos OH, enquanto que a maioria das matrizes poliméricas tem caráter predominantemente hidrofóbico. Consequentemente, há uma fraca adesão na interface fibra-matriz, resultando em materiais com propriedades não satisfatórias. Em geral, obtém-se um material com maior módulo de elasticidade, associado a uma menor resistência mecânica que o material polimérico puro [23].

Para que exista uma boa adesão entre a fibra e o polímero, este deve ter um contato íntimo com a superfície das fibras e deve espalhar-se sobre ela [34]. Para que

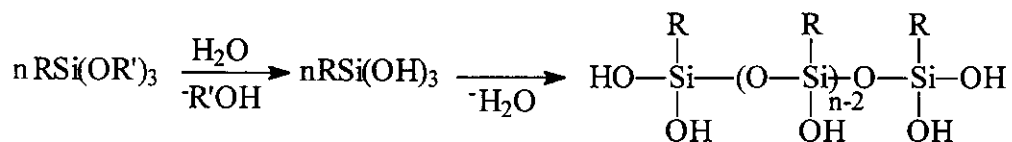
isto ocorra as propriedades superficiais da fibra devem ser alteradas, o que pode ser conseguido através de tratamentos da superfície da mesma. Uma vez que a unidade monomérica da celulose possui uma hidroxila primária e duas secundárias, estas podem sofrer reações de esterificação, eterificação, oxidação, condensação, entre outras [35].

Muitos estudos têm sido desenvolvidos enfatizando a importância do tratamento das fibras nas propriedades finais dos materiais. Os principais tratamentos envolvem a modificação da superfície das fibras com plasma, descarga corona [9], ou por modificações químicas específicas, como por exemplo: a reação com isocianatos [36]; a utilização de poli(propileno-co-anidrido maleico) como compatibilizante para matriz de poli(propileno) [37]; a reação de enxertia com glicidilmetacrilato [38] e com silanos variados [22,25], entre outras.

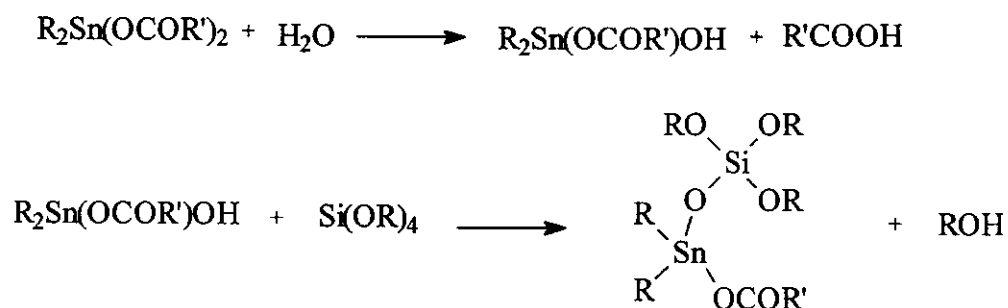
Os agentes de acoplamento são freqüentemente empregados para melhorar a adesão em compósitos, uma vez que estes são substâncias que possuem dupla funcionalidade, podendo promover, em certos casos, ligações covalentes entre as superfícies da fibra e da matriz polimérica [39]. Embora os tratamentos superficiais possam apresentar um impacto econômico relativamente negativo, estes são imprescindíveis para a obtenção de materiais com propriedades úteis [11,40].

Os agentes silanos de acoplamento são representados pela fórmula X_3SiR' , onde R' é um grupo orgânico, escolhido em função de sua compatibilidade ou reatividade com a matriz polimérica, e X é um grupo hidrolisável, como alcóxido, acilóxido, entre outros, sendo intermediário na formação de grupos silanóis, os quais reagem com as hidroxilas da superfície do substrato a ser modificado. Assim, o silano pode atuar como uma ponte para ligar a carga hidrofílica ao polímero hidrofóbico, através de ligações covalentes.

Os grupos alcoxissilanos são facilmente hidrolisáveis, levando à formação de silanóis, os quais sofrem condensação formando ligações siloxanos [41], como representado de forma idealizada, para uma hidrólise total, na reação a seguir:

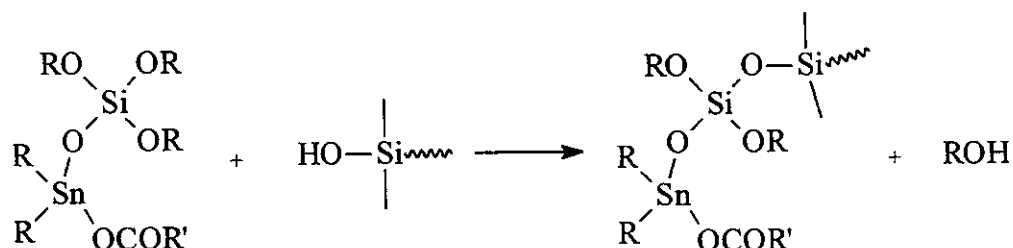


A razão entre as constantes de velocidade da reação de hidrólise e de condensação varia com a natureza do grupo orgânico (R), com a do grupo hidrolisável (OR'), e com o grau de funcionalidade do silano. De modo geral, a reação de hidrólise é mais rápida que a de condensação, podendo esta última demorar horas ou dias. Deste modo, usualmente se emprega hidrolisados de organossilanos, como agentes de acoplamento, representados por espécies oligoméricas dos mesmos. A presença de um catalisador pode se tornar necessária para acelerar o processo de condensação [38], quando se procura minimizar o tempo de obtenção de oligômeros. Normalmente são empregados titanatos de alquila ou carboxilatos de estanho. O mecanismo para a catálise por estanho ainda não é bem definido. Uma das propostas considera que a água tem um papel importante no processo, iniciando a hidrólise do carboxilato de estanho, tornando-o uma espécie catalítica ativa, a qual é atacada pelo alcoxissilano, conforme representado a seguir [42]:

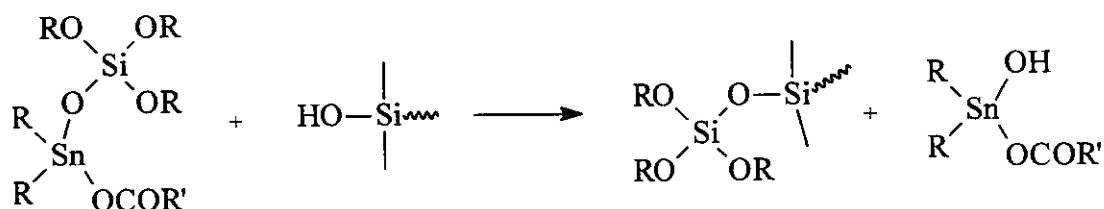


Dois mecanismos um pouco diferentes são propostos para a continuidade do processo:

- ataque nucleofílico do silanol ao Si da ligação SiOR



- silanólise da ligação SnOSi com regeneração do catalisador



Neste trabalho foi empregado um catalisador de estanho para acelerar a modificação das fibras de *Eucalyptus* pelos agentes de acoplamento silanos.

1.3. Compósitos poliméricos com fibras vegetais

Atualmente muitos estudos têm sido desenvolvidos para avaliar a potencialidade da utilização de fibras de celulose como agentes de reforço em matrizes poliméricas, em substituição às fibras de vidro, em aplicações não estruturais, ou seja, em materiais que não necessitam suportar altas cargas. Neste sentido, vários componentes automotivos, anteriormente constituídos por fibras de vidro, têm sido fabricados empregando fibras compatíveis com o meio ambiente [43].

As fibras vegetais têm potencial para reduzir em até 40 % o peso do veículo, comparado às fibras de vidro, além de apresentarem outros benefícios como:

isolamento acústico, baixo custo, ausência de danos à saúde e segurança no manuseio, e produção rápida por moldagem por injeção e compressão [44]. Compósitos de polipropileno reforçado com juta e “flax” têm sido utilizados desde 1994 pela Mercedes Benz, em seus modelos Classe A e E, em itens para o interior como painéis de porta, porta-luvas, entre outros [44].

Os estudos desenvolvidos em compósitos com fibras vegetais empregam as mais variadas matrizes poliméricas, como por exemplo: poliestireno [45], polipropileno [24,46], polietileno de alta e baixa densidades [10,33], poliuretanas [14], resina epoxídica [47], poli(cloreto de vinila) [8], resinas de poliéster [12,25] e de fenolformaldeído [48], acetato butirato de celulose [11], poli(metacrilato de metila) e poli(estireno-acrilonitrila) [49], gelatina [50], poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) [51], amido [13], etc.

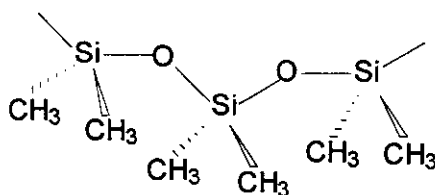
A maior parte destes estudos avalia o efeito da presença das fibras e da modificação de sua superfície nas propriedades mecânicas dos compósitos obtidos. Em geral observa-se uma certa perda nas propriedades mecânicas dos compósitos em relação aos polímeros puros, principalmente em poliolefinas, o que pode ser contornado parcialmente quando as fibras são submetidas a algum tratamento prévio da superfície, com agentes apropriados. Cantero e col. [52] estudaram compósitos de polipropileno reforçado com “flax” e observaram melhoras nas propriedades de tração e flexão, para compósitos obtidos com fibras tratadas com poli(propileno-co-anidrido maleico). Canché-Escamilla e col. [53] observaram um melhor desempenho nas propriedades de impacto da matriz de PMMA reforçada com fibras de “henequen” modificadas com poli(acrilato de butila), o que foi atribuído ao menor módulo elástico das fibras.

Apesar da riqueza de variedade das matrizes poliméricas estudadas, não foi encontrada até o momento a descrição de compósitos contendo matrizes inorgânicas como o polissiloxano, ou silicona, empregando-se fibras naturais como reforço. Em geral as siliconas reticuladas são polímeros frágeis, com baixos valores de resistência à tração (0,35 MPa) [54], sendo portanto necessário o uso de agentes de reforço para melhorar suas propriedades mecânicas [54-56]. Nestes materiais um excelente desempenho é conseguido com carga de sílica hidrofóbica ou sílica aerosol, a qual tem

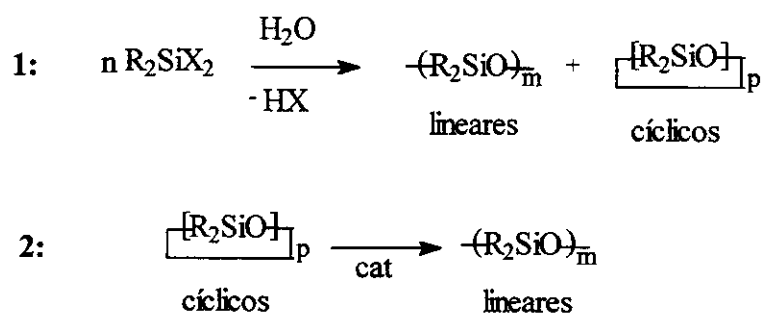
alta área superficial, associada às excelentes propriedades mecânicas das partículas de SiO_2 [54,57].

1.3.1. Polissiloxanos ou siliconas

Os polissiloxanos, ou siliconas, são polímeros sintéticos com cadeia principal inorgânica, constituída por ligações Si-O-Si. Dentre as siliconas, o poli(dimetilsiloxano), PDMS, é o de maior importância tecnológica, devido principalmente as suas propriedades únicas, como alta estabilidade térmica, comparada aos polímeros orgânicos, alta inércia química e fisiológica, baixa tensão superficial, entre outras [58].



As siliconas são produzidas industrialmente por dois métodos principais: hidrólise e policondensação de organoclorossilanos, ou polimerização por abertura de ciclos [59], conforme representado em 1 e 2, respectivamente:



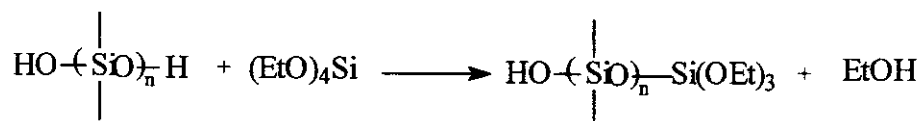
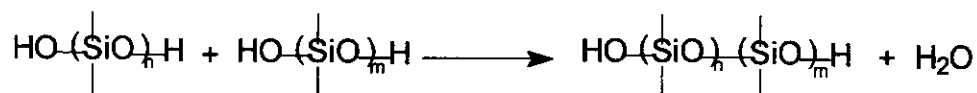
Esses polímeros são conhecidos por apresentarem baixa temperatura de transição vítrea, T_g . O PDMS apresenta uma T_g de aproximadamente -127°C [60]. O baixo valor da T_g é uma consequência direta do fato da cadeia principal destes polímeros ser extremamente flexível, podendo variar seu arranjo espacial através de

rotações relativamente livres ao redor das ligações Si-O [58]. A facilidade de se efetuar rotações em torno dessa ligação tem sido atribuída ao maior comprimento da mesma, cerca de 1,64 Å, quando comparada à ligação C-C cujo comprimento é de 1,53 Å [61]. Isto faz com que a distância entre os grupos laterais vizinhos seja grande, reduzindo o efeito estérico nos movimentos da cadeia, o que se torna particularmente importante quando os substituintes são volumosos. Outro fator que também facilita as rotações ao redor da ligação Si-O é a alternância de um átomo relativamente grande e substituído (Si), e outro menor e sem substituição (O). Além disso, o ângulo Si-O-Si pode variar consideravelmente, assumindo valores entre 104 e 180°, pois possui uma baixa energia de linearização (1,25 kJ/mol), contribuindo assim para o aumento da flexibilidade da cadeia polimérica [59,61].

A grande maioria dos polissiloxanos são fluidos numa vasta faixa de temperaturas. Para converter estes polímeros amorfos em materiais úteis comercialmente, como borrachas, resinas, filmes em recobrimentos, entre outros, é necessário a reticulação (vulcanização ou cura) do polímero [42]. A cura de polissiloxanos pode ser realizada por vários processos, como: condensação, cura induzida por peróxidos, hidrossililação, cura por radiação ultra-violeta (UV), raios gamas, feixe de elétrons, entre outras [62].

Cura por Condensação

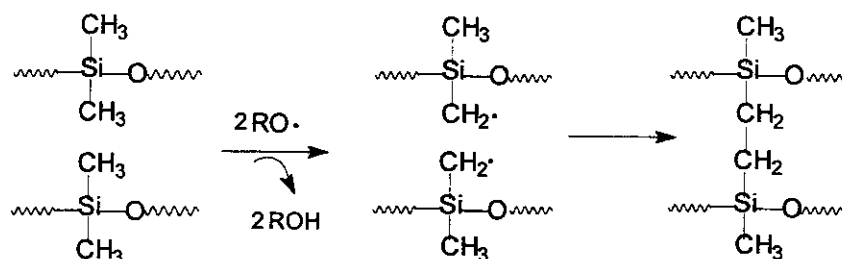
A cura por condensação envolve a participação de grupos hidrolisáveis e/ou silanóis. Um dos exemplos mais comuns envolve alcoxissilanos como reticulantes, levando sempre à formação de sub-produtos, como nos exemplos a seguir:



Essas reações podem ser iniciadas e aceleradas por vários tipos de catalisadores, sendo sais de alquil estanho (II) os mais utilizados. A condensação é usualmente empregada na cura de resinas de siliconas, de fluidos reativos (silanóis) e de uma série de elastômeros vulcanizados à temperatura ambiente (RTV) [62]. A principal desvantagem deste processo se encontra no fato deste levar à formação de sub-produtos.

Cura por peróxidos

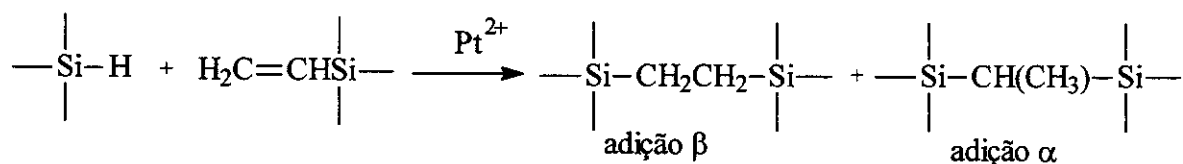
Este tipo de cura emprega altas temperaturas e utiliza pequenas quantidades de peróxidos orgânicos, sendo os mais comuns os peróxidos de benzoíla, de clorobenzoíla e de t-butila [62]. Neste processo ocorre a decomposição do peróxido levando à formação de radicais livres, os quais iniciam a formação da rede, podendo atuar em grupos vinila, metila, ou em ambos, em função da natureza do iniciador.



Esse processo prossegue podendo ocorrer várias reações, como a reticulação, a abstração de um H de um grupo metila com transferência do radical, a adição a um grupo vinila, quando presente na cadeia lateral do polímero, entre outras. A cura por peróxido é muito utilizada para reticulação de polissiloxanos de alta massa molar, na produção de elastômeros de alta consistência [62]. O maior problema deste tipo de cura é o controle do grau de reticulação.

Cura por hidrossililação

A cura por hidrossililação, empregada neste estudo, envolve a adição de grupos Si-H presentes em um dos componentes a insaturações de grupos presentes na cadeia lateral de outro componente. Esta reação é geralmente catalisada por complexos de metais do grupo VIII (platina, ródio, rutênio), sendo mais comum catalisadores de complexos de Pt^{2+} ou Pt^0 . A hidrossililação tem sido largamente empregada na manufatura de vários materiais à base de silicona, como por exemplo na obtenção de borracha líquida de silicona, LSR [63], na manufatura de moldes, e em produtos elastoméricos de alto desempenho, com diversas aplicações [62]. Dependendo do número de sítios reativos nas unidades envolvidas, podem ser produzidas estruturas tridimensionais complexas e com arquitetura bem definida [64]. A reação de hidrossililação é muito seletiva e na reticulação formam-se pontes de carbossilano, $SiCH_2CH_2Si$, quando grupos vinila participam da reação, e o principal produto é o resultante da adição β :



O mecanismo mais aceito para a reação de hidrossililação foi proposto por Chalk and Harrod [65], e baseia-se num ciclo catalítico envolvendo adição oxidativa da ligação SiH ao centro metálico e eliminação redutiva do produto, conforme Figura 7.

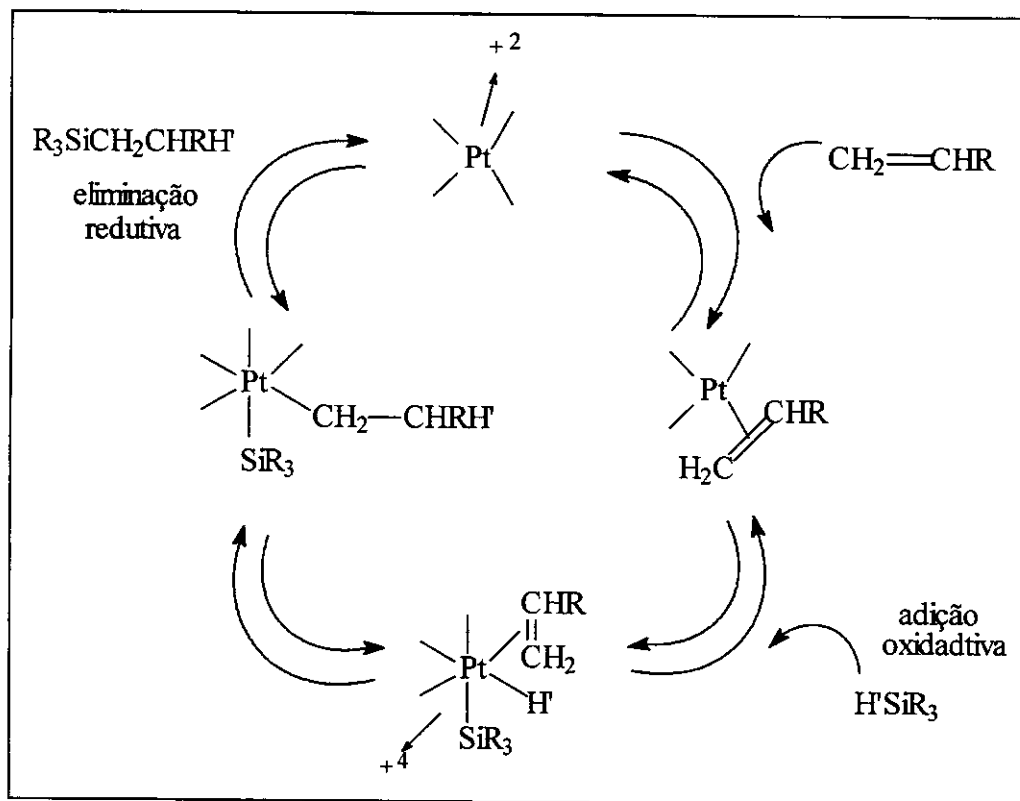
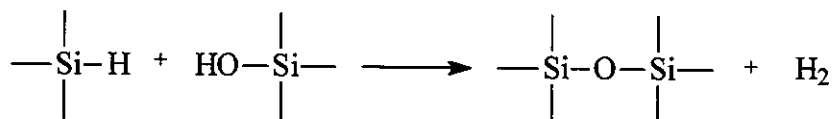


Figura 7: Ciclo catalítico para a reação de hidrossililação proposto por Chalk e Harrod [65].

Além da reação da olefina com o hidreto de silício, numa reação de hidrossililação podem ser observadas algumas reações laterais, como a oxidação/hidrólise da ligação Si-H, levando à formação de Si-OH, que reage com outro grupo Si-H, levando à formação de H_2 . Esta reação ocorre mais lentamente que a hidrossililação e só é relevante quando os grupos Si-H estão presentes em grande excesso [42].



De forma análoga, os hidretos de silício podem reagir com álcoois e água, ainda catalisados por Pt. Neste caso, acredita-se que o catalisador ative a ligação Si-H [42].

Em contraste às reações de cura por peróxido ou ainda a de condensação, as reações de hidrossililação não levam à formação de sub-produtos, e fornecem um alto rendimento a temperaturas relativamente baixas ou até mesmo à temperatura ambiente [66], e em muitos casos, podem ser conduzidas na ausência de solvente.

Neste trabalho, estudou-se o efeito da introdução de fibras de Eucalyptus como reforço alternativo em matriz de silicona. As fibras foram modificadas previamente com agentes silanos de acoplamento, para reduzir o caráter hidrofílico da superfície das fibras e consequentemente melhor a dispersão das mesmas. Além disso, a presença dos silanos na superfície das fibras permitiu a formação de ligações covalentes na interface fibra matriz, já que cura desta matriz ocorreu através de reações de hidrossililação.

II. OBJETIVOS

Este trabalho foi direcionado pelos seguintes objetivos:

- modificação da superfície de fibras de *Eucalyptus grandis* e *saligna* com agentes silanos de acoplamento;
- preparação de compósitos constituídos de matriz polimérica de silicona e fibras de *Eucalyptus*, através de moldagem sob pressão;
- avaliação dos efeitos do tratamento da superfície das fibras na adesão fibra-polímero e nas propriedades mecânicas dos compósitos preparados;
- avaliação do efeito das fibras na estabilidade térmica dos compósitos;
- avaliação da atuação das fibras como reforço para a matriz de silicona.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Materiais de Partida

As fibras de celulose empregadas neste trabalho, provenientes das espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*, foram gentilmente cedidas pela Companhia Suzano de Papel e Celulose. Estas foram obtidas pelo processo de polpação Kraft e branqueadas por um processo ECF (Elementary Chlorine Free), e apresentam comprimento médio aproximado de 0,8 mm.

A celulose microcristalina foi de procedência Aldrich, possuindo granulometria de 20 micra. Os silanos metiltrimetoxissilano (MS), e o γ -glicidoxipropiltrimetoxissilano (GS), ambos com 97% em pureza, foram fornecidos pela Dow Corning, e o viniltriethoxissilano (VS), 97% em pureza, foi adquirido da Aldrich. Estes silanos foram utilizados conforme recebidos. O poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com grupos vinila (PDMS-Vi), $M_n = 14 \times 10^3$ g/mol, o poli(metilsiloxano) (PMS), $M_n = 5 \times 10^3$ g/mol, o oligômero cíclico 1,3,5,7-tetravinil,1,3,5,7-tetrametilciclotetrassiloxano (D_4^V), e os catalisadores dibutildiacetato de estanho (3 % em xileno) e o complexo de Pt, diviniltetrametildissiloxano platina (II) (2-3 % em poli(dimetilsiloxano), foram de procedência Dow Corning.

Os solventes etanol e tetrahidrofurano, THF, foram de grau P.A., de procedência Merck, sendo tratados e secos, segundo procedimentos descritos por Assumpção e Morita. [67]. O tratamento do THF foi realizado empregando-se 3,6 g de cloreto cuproso por litro de solvente, seguido de refluxo para remoção de peróxido. Empregou-se sódio metálico para secagem e benzofenona como indicador da ausência de peróxidos e umidade. O THF foi destilado previamente ao uso. No tratamento do solvente etanol adicionou-se óxido de cálcio, seco em mufla por 30 min a 900 °C, e deixou-se em repouso por 12 h, realizando-se a seguir refluxo e destilação. Ao etanol destilado adicionou-se 5 g de iodo e 5 g Mg metálico por litro de solvente, seguindo-se de um novo refluxo e destilação, sendo conservado sob peneira molecular previamente ativada por 12 h a 400 °C.

III.2. Caracterização e modificação das fibras de *Eucalyptus* e da celulose microcristalina

A modificação da superfície das fibras de *Eucalyptus* e da celulose microcristalina (CM) foi baseada no procedimento descrito por Trejo O-Reilly e col [68], utilizando-se modificação com isocianatos. Neste trabalho, utilizou-se silanos como agentes modificadores.

Inicialmente as fibras e/ou a CM foram secas em estufa a vácuo por 36 h a 50 °C, para eliminação da umidade residual. Estas foram caracterizadas antes e após a reação de modificação por espectroscopia infravermelho (FTIR), termogravimetria (TG), difratometria de raios-X (XRD), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia óptica (OM) e microscopia de força atômica (AFM).

Três itens foram avaliados na modificação das fibras e nas propriedades dos compósitos resultantes: percentagem de silano; efeito do solvente e efeito da variação do silano.

- Efeito da percentagem do silano

Para a avaliação da percentagem de silano, utilizou-se o agente de acoplamento, ou modificador, viniltrietoxissilano (VS), nas proporções 20, 30 e 40 % em massa em relação às fibras, empregando-se etanol e THF como solventes. O resíduo da extração das fibras foi analisado por FTIR, onde se observou em ambos os solventes a presença do agente silano VS, indicando que já na menor percentagem (20 %) existia excesso de silano no sistema, conforme será discutido posteriormente.

- Efeito do solvente

O efeito dos solventes etanol e THF na modificação das fibras, e posteriormente nas propriedades dos compósitos preparados, foi analisado empregando-se 20 % de

VS como modificador. O procedimento para a modificação das fibras apresentou algumas diferenças de acordo com o solvente empregado.

Solvente THF

Quando THF foi utilizado como solvente, adicionou-se a um balão reacional, sob atmosfera de argônio, as fibras secas, o solvente e solução 0,1 mol/dm³ de NaOH em álcool, e manteve-se o sistema sob agitação magnética. A adição de NaOH teve a finalidade de ajudar a desagregação das fibras no meio, através do rompimento parcial das ligações de hidrogênio existentes entre as fibras, obtendo-se assim uma suspensão de fibras. Paralelamente, realizou-se uma hidrólise parcial do silano, adicionando-se água na relação molar silano/H₂O 1:1, uma gota de catalisador dibutildiacetato de estanho e 5 mL de THF, sendo o sistema mantido sob agitação por 30 min. A seguir o pré-hidrolisado foi adicionado ao balão reacional, e o sistema foi deixado sob agitação em atmosfera de argônio por 7 dias, à temperatura ambiente. Após as reações de modificação, as fibras foram submetidas a um processo de extração num sistema Soxhlet, por 8 h, utilizando-se THF como solvente, visando eliminar o excesso de silano não incorporado às fibras, e possíveis oligômeros e/ou polímeros não ligados covalentemente à superfície das mesmas. Após o processo de extração, o solvente foi analisado por FTIR para confirmação da extração do silano. Em seguida as fibras foram secas novamente em estufa a vácuo, por 36 h a 50 °C.

Solvente etanol

Nas reações conduzidas utilizando-se etanol como solvente, as fibras secas foram submetidas à agitação com o solvente, por 1 min num liquificador contendo facas arredondadas, com o objetivo de obter uma melhor dispersão, sem causar uma grande deterioração mecânica das fibras. A seguir a suspensão de fibras foi transferida para o balão reacional, sob atmosfera de argônio, onde o mesmo procedimento descrito para o sistema com THF foi utilizado, empregando-se etanol na hidrólise parcial do silano. Após a reação, as fibras foram submetidas à extração em Soxhlet, utilizando THF como solvente, já que este é um bom solvente para a remoção do silano não incorporado covalentemente às fibras.

Observou-se que a reação de modificação da superfície das fibras de celulose realizada neste último procedimento apresentou um melhor desempenho na dispersão das fibras, e por isso foi selecionada para a etapa de modificação das fibras com diferentes silanos, bem como para a modificação da celulose microcristalina, CM.

- Efeito da variação do silano

O efeito da variação do silano na reação de modificação foi avaliado empregando-se metiltrimetoxissilano, MS, viniltrietoxissilano, VS, e uma mistura contendo 1:1 de VS e γ -glicidoxipropiltrimetoxissilano, GS, cujas estruturas encontram-se descritas na Tabela 1. As reações de modificação foram conduzidas em etanol, empregando-se 20 % de silano, de acordo com o procedimento descrito anteriormente.

Tabela 1. Agentes silanos de acoplamento empregados neste estudo.

silano	fórmula
VS	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
MS	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
GS	$\text{CH}_2-(\text{O})\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

Na Figura 8 encontra-se um esquema resumido do procedimento empregado na modificação das fibras e da CM.

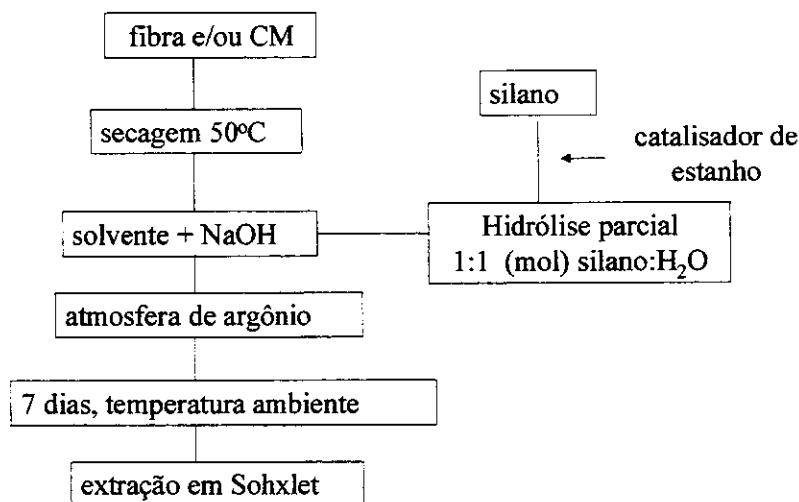


Figura 8. Resumo do procedimento empregado na modificação das fibras e da CM.

III.3. Compósitos com matriz de sílica

A matriz de sílica utilizada na preparação dos compósitos foi obtida a partir da reação de hidrossililação, em presença de catalisador de Pt^{2+} , de uma mistura de poli(dimetilsiloxano) modificado com grupos vinila nos terminais de cadeia, aqui denominado PDMS-Vi, poli(metilsiloxano), PMS, e o oligômero cíclico D_4^{V} , na proporção 90:7,5:2,5 em massa. O ciclo D_4^{V} foi adicionado com a finalidade de promover um retardamento na velocidade de cura, de modo a permitir o manuseio da formulação, já que a reação de hidrossililação se inicia à temperatura ambiente. Os compósitos foram obtidos misturando-se inicialmente o PDMS-Vi, o D_4^{V} , o catalisador de Pt^{2+} e a carga (as fibras e/ou a CM). A seguir o sistema foi desaerado em linha de vácuo. Adicionou-se então o reticulante, PMS, e após a mistura, esta foi desaerada novamente por 15 min. Os compósitos foram transferidos para um molde em aço inoxidável, confeccionado de acordo com a norma ASTM D412, fornecendo corpos de prova do tipo C, para ensaios sob tração, conforme ilustrado na Figura 9.

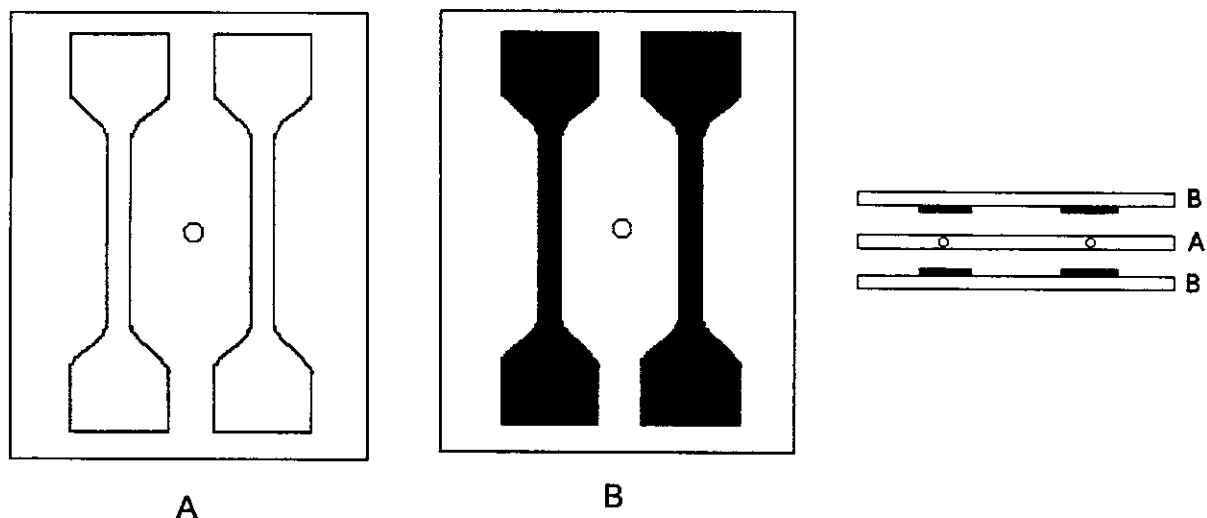
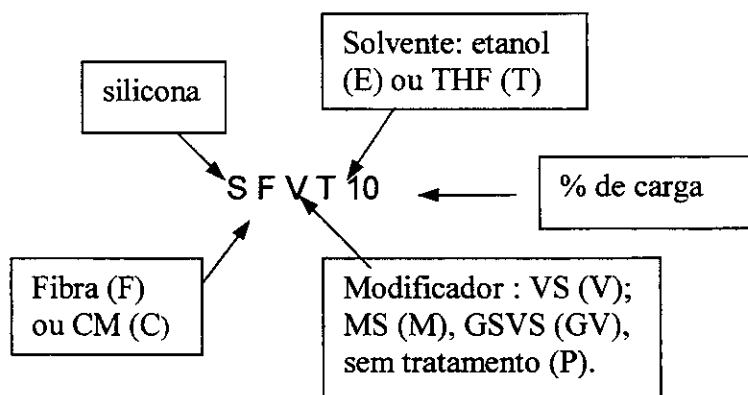


Figura 9. Ilustração esquemática do molde confeccionado de acordo com a norma ASTM D412, utilizado para preparação de corpos de prova para ensaio mecânico sob tração.

O material no molde foi mantido sob pressão de 1,2 a 1,6 MPa, a 60 °C, por 1 hora. A seguir os compósitos foram submetidos a um tratamento térmico em estufa a vácuo, a 60 °C por 16 h, para garantir que todos os grupos funcionais dos polímeros sofressem reação de cura.

Cinco conjuntos de compósitos fibras/silicona foram preparados segundo o procedimento descrito acima, empregando-se 10 e 20 % de fibras sem tratamento, compósitos SFP, e estas mesmas percentagens de fibras modificadas com VS em THF, compósitos SFVT; e VS, MS e GS/VS em etanol, obtendo-se neste solvente as amostras SFVE, SFME e SFGVE, respectivamente. Nos compósitos celulose microcristalina/silicona, denominado CM/silicona, foram preparados dois conjuntos de amostras, empregando-se 10 e 20 % de celulose não modificada e modificada com VS em etanol, denominadas compósitos SCP e SCVE, respectivamente.

A nomenclatura empregada para designar os compósitos foi baseada na matriz, no tipo de carga, silano modificador, solvente e percentagem de carga, conforme esquematizado a seguir:



Na Tabela 2 encontram-se resumidos os códigos das amostras estudadas neste trabalho.

Tabela 2. Nomenclatura e composição dos compósitos.

amostra	Reforço	Modificador/solvente
silicóna	--	--
SFP	Fibras	--
SFVT	"	VS/THF
SFVE	"	VS/etanol
SFME	"	MS/etanol
SFGVE	"	VS/GS/etanol
SCP	CM	--
SCVE	"	VS/etanol

III.4. Caracterização

A caracterização dos materiais obtidos foi efetuada através de uma série de técnicas, que serão descritas a seguir.

Espectroscopia infravermelho, FTIR

Os espectros no infravermelho das fibras de *Eucalyptus* e da CM foram obtidos num espectrômetro FTIR Nicolet, modelo 520, empregando-se a técnica de reflectância difusa. As amostras foram analisadas de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Para amostras líquidas foi utilizado um espectrômetro Bomem B100, utilizando-se a técnica de transmissão com amostras na forma de filme, entre janelas de KBr.

Ressonância Magnética de ^{29}Si , RMN ^{29}Si

Os espectros de ressonância magnética nuclear, RMN ^{29}Si , foram obtidos num espectrômetro Bruker, modelo AC 300, 59,6 MHz, com amostras sólidas trituradas, com pulso de 90°, e tempo de espera entre pulsos de 1 min e tempo de aquisição de 0,1 s.

Termogravimetria, TG

O comportamento térmico dos materiais foi analisado numa termobalança TGA 2950 da TA Instruments, entre 25 e 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob fluxo constante de argônio (100 mL/min). Para o estudo da energia de ativação empregou-se taxas de aquecimento variadas de 2, 5, 10 e 20 °C/min.

Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC

As fibras de *Eucalyptus* foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura, num equipamento da TA Instruments, DSC2910, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, num intervalo de temperatura de 30 a 300 °C. Para análise do PDMS-Vi foi empregada uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, em um intervalo de temperatura de -150 a 30 °C.

Análise dinâmico-mecânica, DMA

A análise dinâmico-mecânica dos compósitos foi realizada num equipamento DMTA V, Rheometric Scientific, utilizando-se frequência fixa de 1 Hz, com taxa de aquecimento de 2 °C/min, em um intervalo de temperatura de -150 a 30 °C, com amostras de dimensões 8,0 x 5,8 x 1,9 mm.

Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, XPS

A análise por XPS das fibras foi efetuada em um espectromicroscópio de superfície, Kratos XSAM HS, com fonte de excitação de $\text{AlK}\alpha$ e $\text{MgK}\alpha$ (1253,6 eV), e pressão na câmara de 10^{-8} Torr. Para evitar carregamento das amostras foi empregado um canhão de elétrons. Em todos os estudos foram obtidos espectros exploratórios na faixa de energia de ligação de 0 a 1000 eV, e espectros de alta resolução para C_{1s} , O_{1s} e Si_{2p} . Como referência de energia de ligação foi empregado o valor de 286,6 eV, para a contribuição à linha fotoelétrica C_{1s} associada ao C-O.

Microscopia Eletrônica de Varredura, SEM

A análise da morfologia das cargas (fibras e CM) e das fraturas criogênicas dos compósitos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo, FESEM, num microscópio JEOL, modelo JSM-6340F, operando com voltagem de aceleração de 5 kV. As amostras foram recobertas com uma fina camada de carbono e outra de ouro, empregando-se um metalizador modular de alto vácuo, Baltec MED 020. Para análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) na linha $\text{K}\alpha$ do Si (1,74 eV), foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo T300, operando com voltagem de aceleração de 20 kV e tempo de aquisição de imagem de 10 min. As amostras foram acondicionadas em porta-amostras de grafite e recobertas com carbono.

Microscopia de Força Atômica, AFM

As imagens da topografia da superfície das fibras foram também obtidas por microscopia de força atômica num instrumento Topometrix Discovery, modelo TMX 2010, empregando o modo de não-contato. Foi utilizado uma sonda piramidal de Si_3N_4 com frequência de baixa ressonância.

Microscopia Óptica, OM

A dispersão das fibras antes e após as reações de modificação e nos compósitos fibras/silicona foi observada em um microscópio estereoscópico Olympus, modelo SZ-BR.

Difratometria de raios-X, XRD

A análise por difratometria de raios-X dos materiais foi efetuada em um difratômetro de raios-X Carl Zeiss, modelo URD-6, operando com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5481 \text{ \AA}$), a uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA.

Ensaio Mecânico sob Tração

As propriedades mecânicas dos compósitos com matriz de silicone foram determinadas através de ensaio mecânico sob tração, de acordo com a Norma ASTM D412, usando uma máquina de ensaio universal EMIC 2000, com cela de carga de 500 N e velocidade de separação das garras de 5 mm/min. Todos os testes mecânicos foram realizados utilizando-se, para cada composição, pelo menos 5 corpos de prova tipo C, conforme esquematizado na Figura 9. As amostras foram acondicionadas a 23 °C e 50 % de umidade relativa por 24 h antes do teste.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. Cargas de celulose – fibras de *Eucalyptus* e celulose microcristalina (CM)

Como já descrito anteriormente, as fibras de celulose empregadas como carga neste estudo são provenientes das espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*, tendo sido obtidas a partir do processo de polpação Kraft, e posterior branqueamento. Para comparação das propriedades dos compósitos de silicona estudados, principalmente em relação ao comportamento térmico, foi utilizada ainda a celulose microcristalina, CM. A CM é geralmente obtida a partir da hidrólise parcial da celulose nativa, sendo constituída de microcristais de tamanho nanométrico [69]. Sua aplicação mais comum é como excipiente em comprimidos e alimentos, e pode servir ainda como carga insolúvel para modelar as propriedades estruturais de blendas biológicas [70,71]. Segundo Nunes e col. [72], a celulose em pó incorporada em borracha natural não apresentou efeito de reforço. No entanto, devido à natureza fibrilar das partículas de celulose, pode-se esperar algum reforço em materiais elastoméricos, se a compatibilidade entre a carga e o elastômero for promovida por um agente compatibilizante adequado.

IV.1.1. Caracterização das cargas

Na Figura 10 é apresentada uma micrografia óptica das fibras de *Eucalyptus*, onde se observa que estas possuem formato de fitas, com espessuras não uniforme.

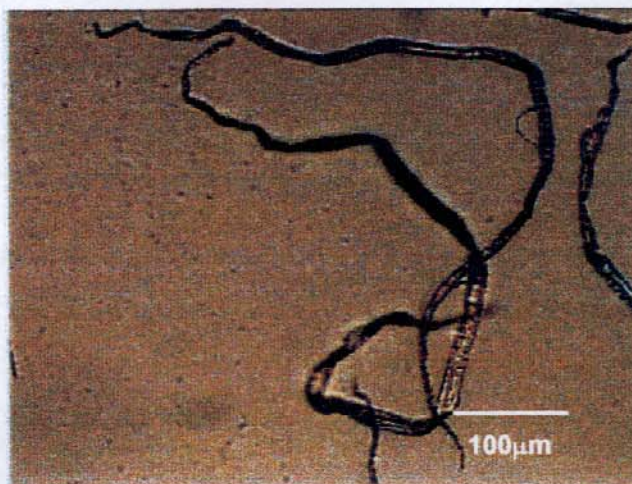


Figura 10. Micrografia óptica das fibras de *Eucalyptus*.

Espectroscopia infravermelho

As fibras de *Eucalyptus* e a CM foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho, utilizando-se a técnica de reflectância difusa (DRIFTS), conforme pode ser observado na Figura 11.

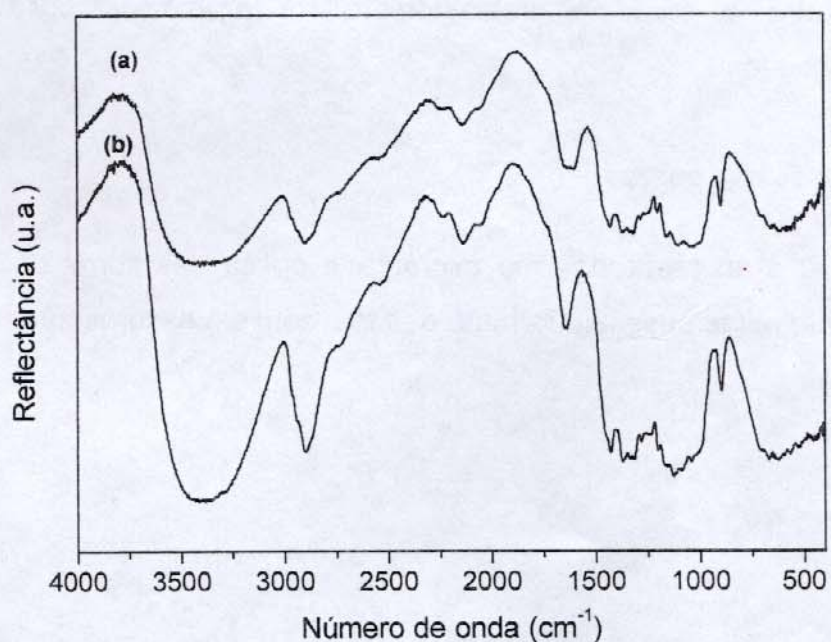


Figura 11. Espectro infravermelho de : (a) fibras de *Eucalyptus* e (b) CM.

Como as fibras são branqueadas, a maior componente presente na constituição química destas é a celulose. Dessa forma, o espectro de infravermelho apresenta basicamente as absorções da celulose, as quais são derivadas da unidade glicose [22], de forma análoga à CM. Na região de 3600 a 3300 cm^{-1} , pode-se observar uma banda larga associada ao estiramento O-H da celulose. Como a celulose é um material hidrofílico, esta banda também possui grande contribuição da água de hidratação presente nas fibras, a qual apresenta uma outra absorção característica em $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$, correspondente à deformação O-H [73]. Na região de $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ pode-se observar uma banda larga associada aos modos de deformação CH_2 e deformação O-H no plano, característicos da unidade de glicose, enquanto que as bandas na região de 1350 a 1000 cm^{-1} correspondem aos modos de deformação CH_2 e C-H, e estiramento C-O e C-C para esta unidade. Um outra banda característica da celulose, em $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$, pode ser associada à deformação C-H do anel β -D-glucopiranosose da celulose [22,74].

Na Tabela 3 encontram-se as principais absorções observadas nos espectros das fibras do *Eucalyptus* e da CM, com as correspondentes atribuições.

Tabela 3. Atribuições do espectro de IVTF das fibras de *Eucalyptus* e da CM.

Nº de onda (cm^{-1})	Atribuições [22,73-75]
3600-3250	νOH (celulose, água)
2900-2840	$\nu\text{C-H}$ (alifático)
1650	δOH (água)
1450	δCH_2 , $\delta\text{O-H}$ no plano
1350 – 1000	$\nu\text{C-O}$, $\nu\text{C-C}$ δCH_2 , $\delta \text{C-H}$
890	$\delta\text{C-H}$ (anel β -D-glicose)

Onde: ν = estiramento e δ = deformação

Difratometria de raios-X

Na fibra de *Eucalyptus*, a celulose se encontra em sua forma nativa, celulose I. A cela unitária da celulose I e seus principais planos cristalinos estão apresentados na Figura 12. As difrações de raios-X nestes planos são representadas por picos com diferentes intensidades no difratograma de raios-X deste material [35], e são utilizadas na caracterização da fase cristalina da celulose.

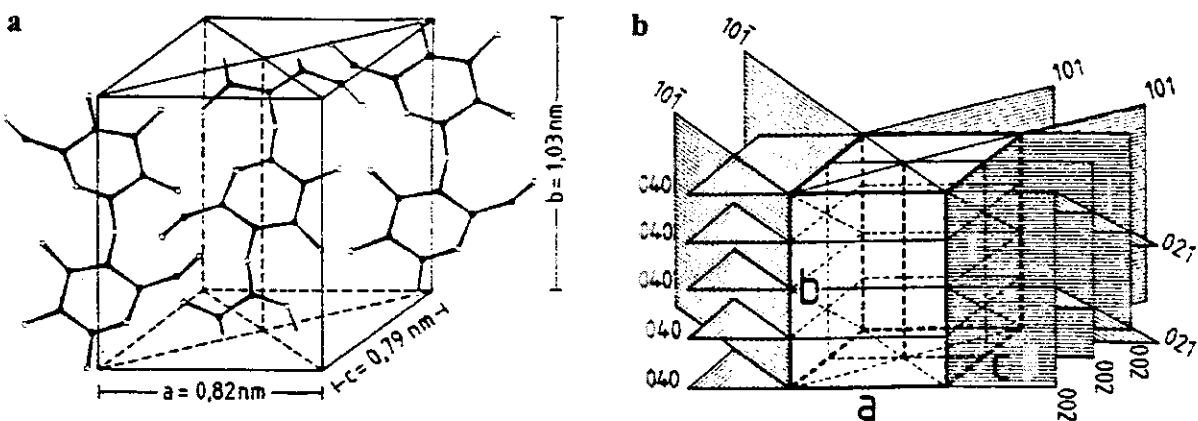


Figura 12. (a) Cella unitária monoclinica proposta para a celulose I; (b) Principais planos cristalinos da cela unitária da celulose I [35].

Na Figura 13 encontram-se os difratogramas das fibras de *Eucalyptus* e da celulose microcristalina. No caso das fibras observou-se 3 picos de difração, em $2\theta \sim 16,2^\circ$, $22,6^\circ$ e $34,7^\circ$, os quais podem ser atribuídos aos planos 101 e $10\bar{1}$; 002 e 040 , respectivamente [35].

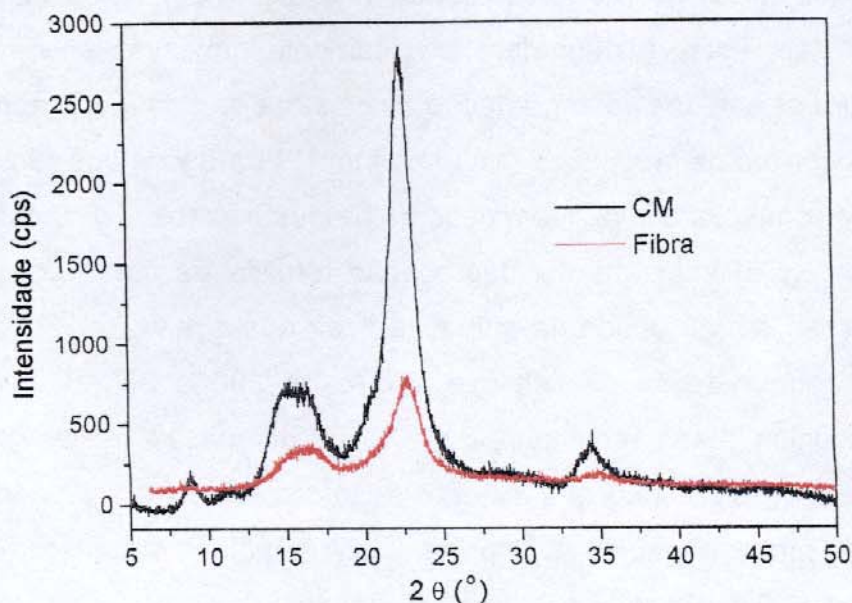


Figura 13. Difratoograma de raios-X das fibras de *Eucalyptus* e da CM.

No difratograma da CM observou-se além dos 3 picos identificados para as fibras, um quarto sinal em $2\theta \sim 8^\circ$. Neste caso, a CM encontra-se na forma cristalina de celulose II, e não mais na forma nativa como é o caso das fibras, e possui cela unitária com algumas variações em relação à celulose I. A intensidade relativa dos picos de difração para a CM, foi muito superior à observada para as fibras de *Eucalyptus*, e o grau de cristalinidade calculado foi de 44 e 54 % para as fibras e para a CM, respectivamente. Consequentemente, existe uma menor percentagem de material amorfo em CM, em relação às fibras. Os grupos OH mais disponíveis para a reação de modificação da superfície são aqueles provenientes da fração amorfa do material [35]. Assim, espera-se uma menor quantidade de grupos OH acessíveis na superfície das partículas de CM para a reação com o agente silano, se comparada às fibras.

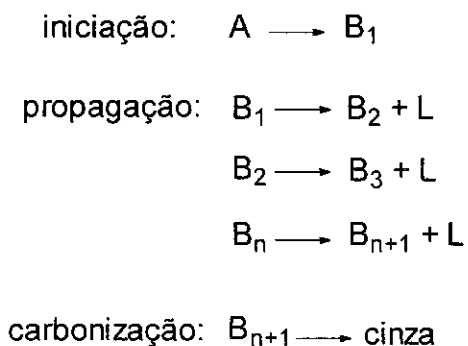
Termogravimetria

O comportamento térmico das fibras de *Eucalyptus* e da CM foi estudado por termogravimetria, sob atmosfera inerte. Neste caso, a pirólise ocorre apenas pela ação

do calor, sem agente oxidante e/ou catalisador. Isto significa que os materiais não entram em combustão, mas se degradam termicamente em fases sólida, líquida e gasosa. Na literatura os estudos de degradação da celulose são em geral apresentados até 500 °C, onde ocorrem os processos mais importantes de decomposição. A pirólise da celulose é muito complexa e leva à formação de produtos gasosos distintos.

Cordero e col. [76] estudaram a degradação térmica de fibras de *Eucalyptus rostrata*, e de celulose em pó obtida na polpação Kraft desta madeira. Foi observado que o processo de degradação da celulose ocorre de 300 a 380 °C, envolvendo praticamente uma única etapa, com perda de 83 % de massa neste intervalo de temperatura. A partir de 380 °C ocorre a mineralização do resíduo, e acima de 600 °C a perda de massa é muito pequena. Comportamento semelhante foi observado por Statheropoulos e col. [77] analisando a degradação térmica do *Pinus halepenses*. Neste caso, os voláteis eliminados do material foram analisados por cromatografia gasosa, sendo constituídos basicamente de aldeídos, ácidos, álcoois, cetonas, fenóis, entre outros.

Sefain e col [17,19], propõem três estágios para o processo de degradação da celulose, no intervalo de 300 a 450 °C:



Neste caso, A representa moléculas de celulose, B_1 a B_{n+1} fragmentos destas moléculas e L substâncias voláteis. Os principais sub-produtos deste processo são CO_2 , CO, H_2O , e levoglucosana. No entanto, admite-se que outros sub-produtos também possam estar presentes tais como aldeídos e ácidos orgânicos, etc [76-78].

Hon [22] discutiu os resultados obtidos em diversos estudos sobre a pirólise da celulose, e sugeriu que o processo de degradação ocorre numa reação de duas etapas.

A temperaturas abaixo de 300 °C predomina a redução do grau de polimerização, a eliminação de água e a geração de CO₂, CO, radicais livres e grupos carbonila, carboxila e hidroperóxido. Acima de 300 °C a reação térmica predominante envolve a produção de levoglucosana (1,6-β glucopiranosose). Reações subsequentes envolvem desidratação e levam à formação de numerosos derivados de furano e pirano [22]. Para a celulose pura, o resíduo final da pirólise a 1000 °C é nulo. Já para derivados da madeira, o resíduo final da pirólise é o carvão.

O carvão é formado a partir de um processo de carbonização, que é a formação de um material orgânico com teor de carbono crescente. Ao final do processo, acima de 1200 °C, resulta na formação de um resíduo constituído de carbono praticamente puro. A formação do carbono (amorfo ou cristalino) a partir de polímeros usualmente ocorre através de reações de ciclização, fusão de anéis, coalescência e reticulação de cadeias durante a carbonização sob atmosfera inerte [79]. Na Figura 14 é representada um esquema da formação de fibras de carbono a partir de um polímero sintético, a poli(acrilonitrila).

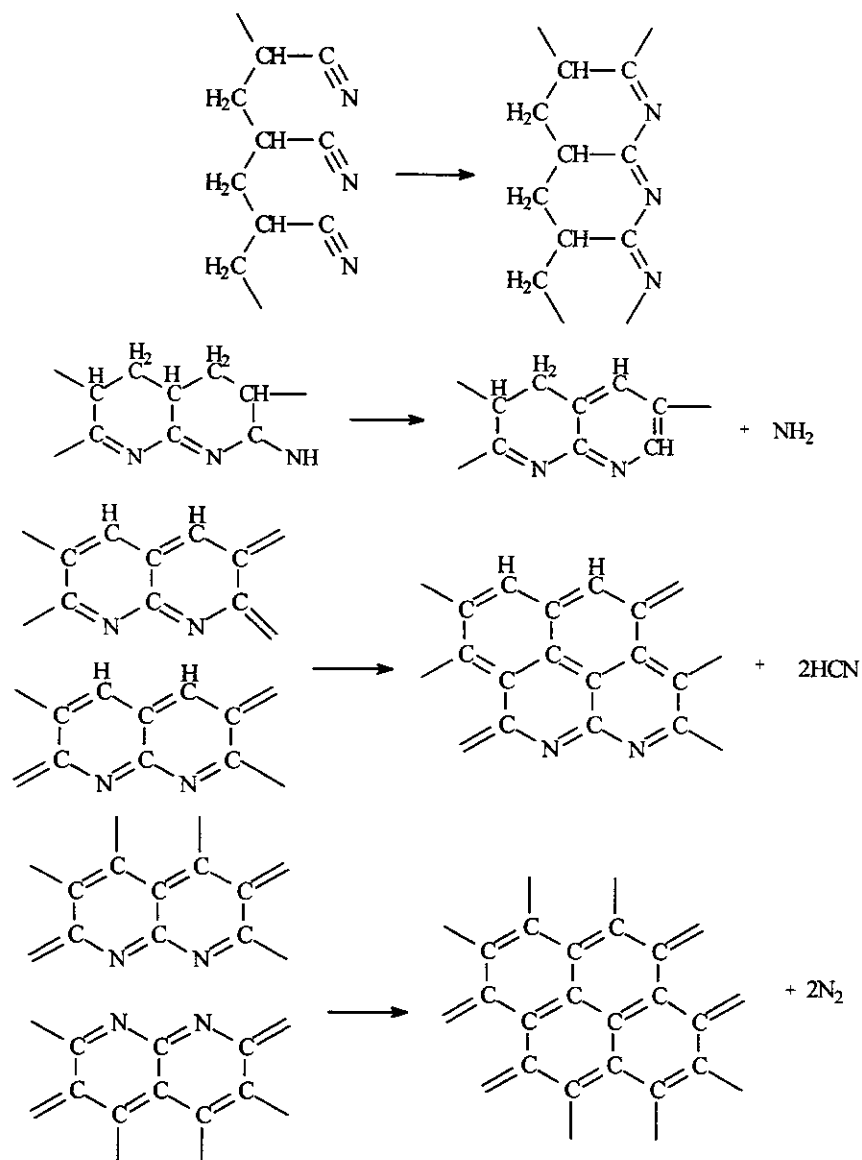


Figura 14. Esquema simplificado da conversão da poli(acrilonitrila) em fibras de carbono [79].

As fibras de celulose provenientes do *Eucalyptus* e a CM foram submetidas à análise por termogravimetria, sob atmosfera de argônio. A Figura 15 ilustra curvas de perda de massa em função da temperatura para estes materiais, bem como as correspondentes curvas de derivada de perda de massa em função da temperatura.

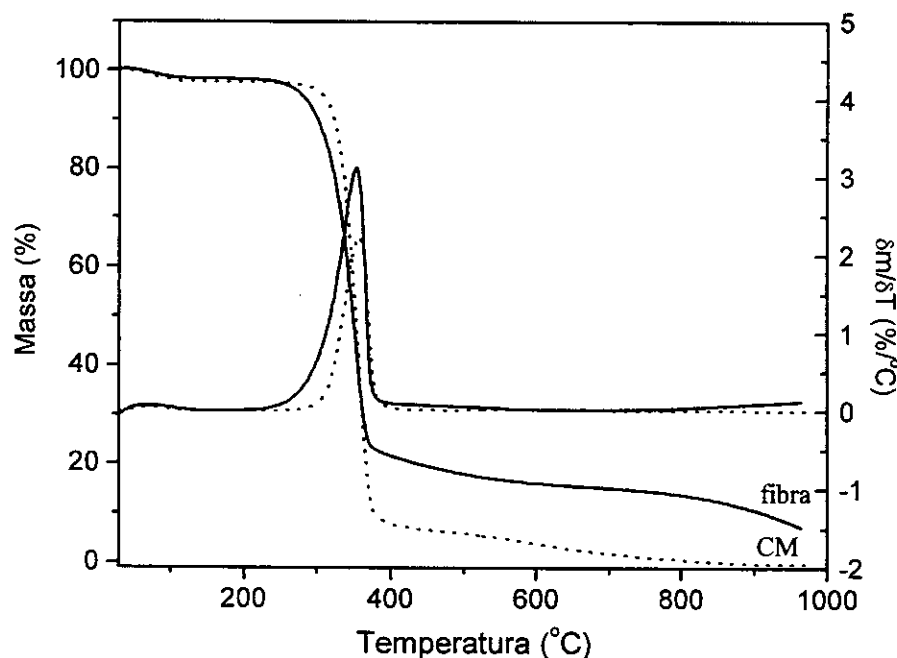


Figura 15. Curvas termogravimétricas obtidas para as fibras de *Eucalyptus* e para a CM, sob atmosfera de argônio, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Na degradação das fibras de *Eucalyptus* e da CM sob atmosfera de argônio foi observado um primeiro estágio de perda de massa no intervalo de 52 a 128 °C, referente à perda de ~ 2% de massa, que pode ser atribuído basicamente à dessorção de umidade residual e água de hidratação [80]. Na análise por calorimetria diferencial de varredura das fibras, Figura 16, observou-se um pico endotérmico largo, centralizado em 130 °C, atribuído à vaporização de água de hidratação, concordante com os resultados obtidos por TG. Sendo a celulose um polímero hidrofílico (apresenta três grupos hidroxila em cada mero), possui moléculas de água ligadas à estrutura, chamadas água de hidratação. Estas frações de água dificilmente são removidas do polímero por secagem. Hatakeyama e col. [81] analisaram por DSC fibras de algodão onde foi também observada a existência de um pico endotérmico por volta de 100 °C, atribuído à vaporização da H₂O de hidratação. No entanto, esta vaporização pode ocorrer a temperaturas superiores a 100 °C, para as moléculas de água fortemente ligadas à celulose por ligações de hidrogênio.

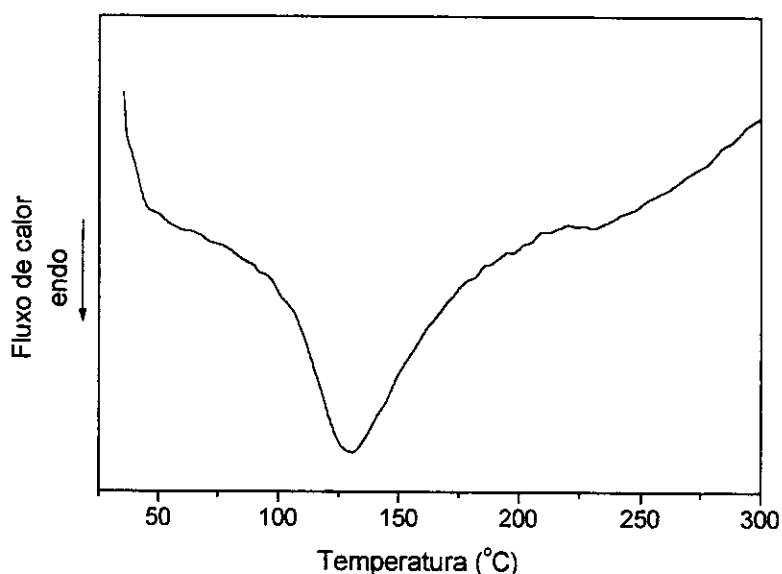


Figura 16. Curva de DSC obtida para as fibras de *Eucalyptus*, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

Ainda nas curvas de TG, um segundo estágio de degradação foi observado no intervalo de 260 a 370 °C, com maior velocidade de degradação, referente à perda de massa de 72% e 83% para as fibras e CM, respectivamente. Este evento pode ser atribuído à degradação da celulose, o que concorda com o descrito na literatura para a degradação deste material. No caso da CM observou-se o início da etapa principal de degradação a uma temperatura um pouco superior, o que pode ser explicado pelo fato das fibras, embora branqueadas, possuírem uma pequena percentagem de outras substâncias além da celulose, como hemiceluloses, as quais possuem temperatura inicial de degradação inferior [22]. Além disso, observou-se para as fibras uma maior percentagem de resíduos sólidos após esta etapa de degradação. A partir de 400 °C a degradação ocorreu lentamente até 1000 °C, onde o resíduo da pirólise foi de 8% para as fibras e praticamente nulo para a CM. A diferença na percentagem de resíduos após a etapa principal de degradação a 1000 °C pode ser atribuída à diferença de composição e a uma maior organização estrutural das fibras em relação à CM, levando à formação de uma maior percentagem de carbono amorfo (carvão) ao final do processo. Esta característica estrutural é usada na preparação de fibras de carbono

amorfo, onde a organização do precursor das fibras é mantida, pelo menos em parte, durante a conversão por pirólise ao carbono amorfo, levando a um maior rendimento cerâmico, como ilustrado para a conversão de poli(acrilonitrila) em fibras de carbono, Figura 14 [79].

IV.1.2. Modificação da superfície das fibras e da CM com silanos

A modificação da superfície das fibras é um procedimento importante para viabilizar sua aplicação como agente de reforço em compósitos com matrizes poliméricas. Dois aspectos devem ser considerados: a diminuição do caráter hidrofílico da superfície das fibras, para reduzir as fortes interações fibra-fibra e melhorar a dispersão das mesmas, e, se possível, a introdução de grupos reativos nesta superfície, que permitam a formação de ligações covalentes com a matriz polimérica. Dessa forma, a caracterização das fibras e, principalmente, da superfície destas é um procedimento fundamental na preparação de compósitos fibra/polímero [82].

Na modificação das fibras de *Eucalyptus* foram avaliados três itens: variação da percentagem de silano; o efeito de diferentes solventes; e o efeito da variação da natureza do silano.

Para avaliação do efeito da percentagem do silano, empregou-se 20, 30 e 40% de silano VS, utilizando-se como solvente etanol e THF. Após as reações de modificação, as fibras foram submetidas à extração em um sistema tipo Soxhlet, com THF como solvente, e o resíduo da extração foi analisado por infravermelho, após a evaporação da maior parte do solvente. Na Figura 17 encontra-se, como ilustração, o espectro do VS e do resíduo obtido após a evaporação do THF, para as fibras modificadas com 20% de VS em etanol.

No espectro do silano pode-se observar as bandas características do ν C-H vinílico em 3059 cm^{-1} , e do ν C-H alifáticos na região de 2974 a 2883 cm^{-1} . Em 1598 cm^{-1} observa-se a banda atribuída ao ν C=C do grupo vinila ligado ao Si. Esta absorção foi deslocada para menor número de onda em relação a grupos vinílicos orgânicos. Isso ocorre devido ao silício ser um átomo menos eletronegativo que o

carbono, e possuir orbitais 3d vazios com simetria adequada à interação com a nuvem π da dupla ligação. Assim, ocorre um deslocamento parcial de densidade eletrônica π ao orbital 3d (interação d- π), enfraquecendo desta forma a ligação C=C [83]. Na região de 1200 a 1000 cm^{-1} (1167, 1101, 1080) observam-se bandas associadas ao grupo Si-O-C. Além destas, outras absorções características de grupos CH_2 foram observadas em 1407 cm^{-1} (δCH_2), 962 cm^{-1} e 890 cm^{-1} (δCH fora do plano do grupo vinila), e ainda em 758 cm^{-1} o $\nu\text{Si-C}$ [75].

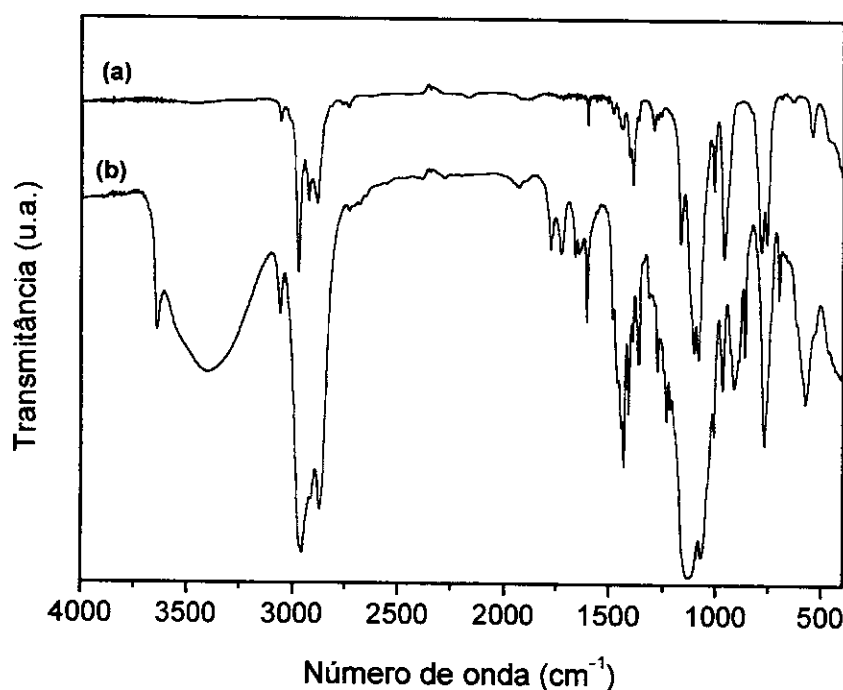


Figura 17. Espectros infravermelho: (a) silano VS e (b) resíduo da extração com THF das fibras modificadas com 20 % de VS em etanol.

No espectro do resíduo da extração pode-se observar, além da presença das bandas características do solvente THF (encontrado como resíduo), as bandas do silano VS. Isto indica que nem todo o silano adicionado na reação de modificação foi incorporado covalentemente à superfície das fibras, e que já na menor percentagem utilizada de 20 %, existe um excesso do mesmo no sistema. Ainda no espectro do resíduo, observou-se um alargamento da banda na região de $\sim 1128 \text{ cm}^{-1}$, característica

do estiramento Si-O-Si, , indicando a formação de oligômeros e/ou material polimérico, provenientes da condensação do VS.

A Figura 18 apresenta micrografias das fraturas criogênicas dos compósitos obtidos com fibras modificadas com 20, 30 e 40 % de VS em THF. Observou-se que a para todas as percentagens de silano empregadas na modificação das fibras, a adesão fibra-matriz nos compósitos com silicona foi excelente. Assim, optou-se por empregar a menor percentagem (20 % em massa) de silano na modificação das fibras e da celulose microcristalina. Os efeitos da natureza do silano e do solvente empregado nas reações de modificação serão discutidos de forma conjunta a seguir.

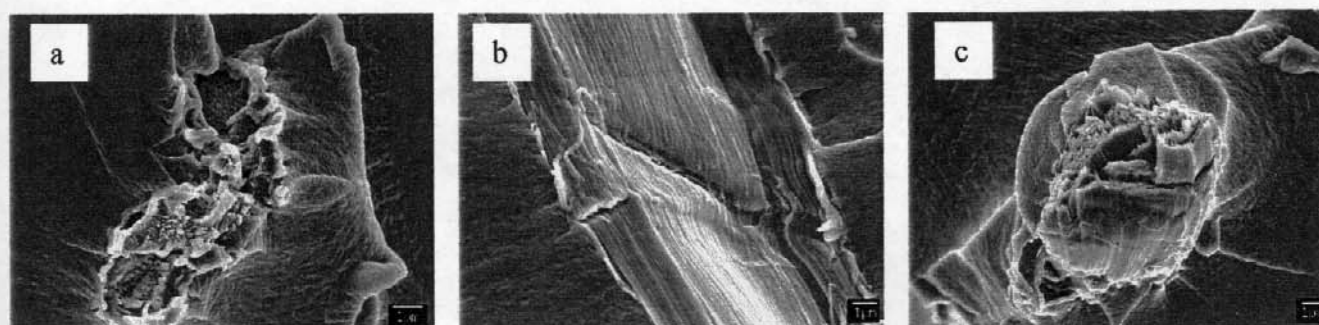


Figura 18. Fratura criogênica dos compósitos fibras/silicona preparados a partir de fibras modificadas com: (a) 20 % VS, (b) 30 % VS e (c) 40 % VS em THF.

A reação de modificação da superfície das fibras ocorreu através de um mecanismo de hidrólise dos grupos alcóxido do silano e posterior condensação destes entre si e com as hidroxilas presentes na superfície das fibras. Esta reação foi realizada na presença do catalisador de estanho, dibutildiacetato de estanho, para acelerar a reação de condensação. O mecanismo proposto para a catálise por estanho foi apresentado na introdução. Vale lembrar que, previamente à reação do silano com as fibras, este agente modificador foi submetido a uma hidrólise parcial, já em presença do catalisador de estanho, e posteriormente foi adicionado ao sistema contendo as fibras. Assim, o agente modificador na realidade foi constituído de espécies oligoméricas, conforme mecanismo proposto na Figura 19. A modificação efetuada com espécies

oligoméricas e reativas tem-se mostrado mais eficiente que a modificação promovida por espécies de silanos monoméricos [41].

A mesma proposta vale para a modificação da CM, com a reação do silano ocorrendo com os grupos hidroxila livres na superfície das partículas.

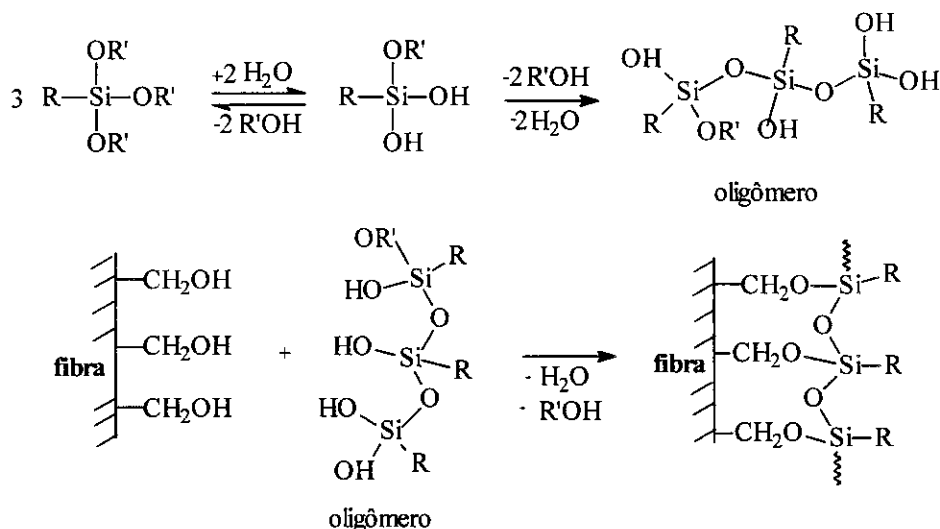


Figura 19. Mecanismo proposto para a pré-hidrólise do silano, e posterior reação com as hidroxilas da superfície das fibras.

Os tratamentos efetuados na superfície das fibras de *Eucalyptus*, independente do solvente e da natureza do silano empregado, tiveram como um dos objetivos diminuir o caráter hidrofílico desta superfície, diminuindo as interações fibra-fibra através de ligações de hidrogênio, e assim promover uma melhor dispersão das fibras na matriz de silicona. Entretanto, em função da natureza do silano, reações distintas podem ocorrer, como as que são propostas de forma simplificada, no esquema idealizado na Figura 20.

Como já descrito, o silano foi previamente submetido a uma hidrólise parcial, gerando espécies oligoméricas que reagem com as hidroxilas da superfície das fibras (-CH₂OH) através das funções alcóxido (Si-O-R) ou silanol (SiOH) dos oligômeros. No entanto, na ligação destes oligômeros à celulose, também se formam ligações alcoxissilano (fibra-CH₂OSi-), como produto de condensação do grupo -CH₂OH da celulose com SiOH ou SiOR. O alcoxissilano resultante na cadeia lateral da celulose, na

superfície da fibra, também pode sofrer hidrólise. Contudo, devido ao grupo volumoso da cadeia de celulose, deve haver um maior impedimento estérico, dificultando este processo em relação aos alcóxidos simples ($-\text{SiOCH}_3$ e $-\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), conferindo uma maior estabilidade hidrolítica em relação a estes últimos. Esta consideração se baseia na sequência de reatividade relativa de alcoissilanos: $\text{Si-OBu} < \text{Si-OPr} < \text{Si-OEt} < \text{Si-OMe}$ [41]. Ou seja, a reatividade frente à hidrólise e condensação de espécies Si-OR é menor, quanto mais volumoso for o grupo OR .

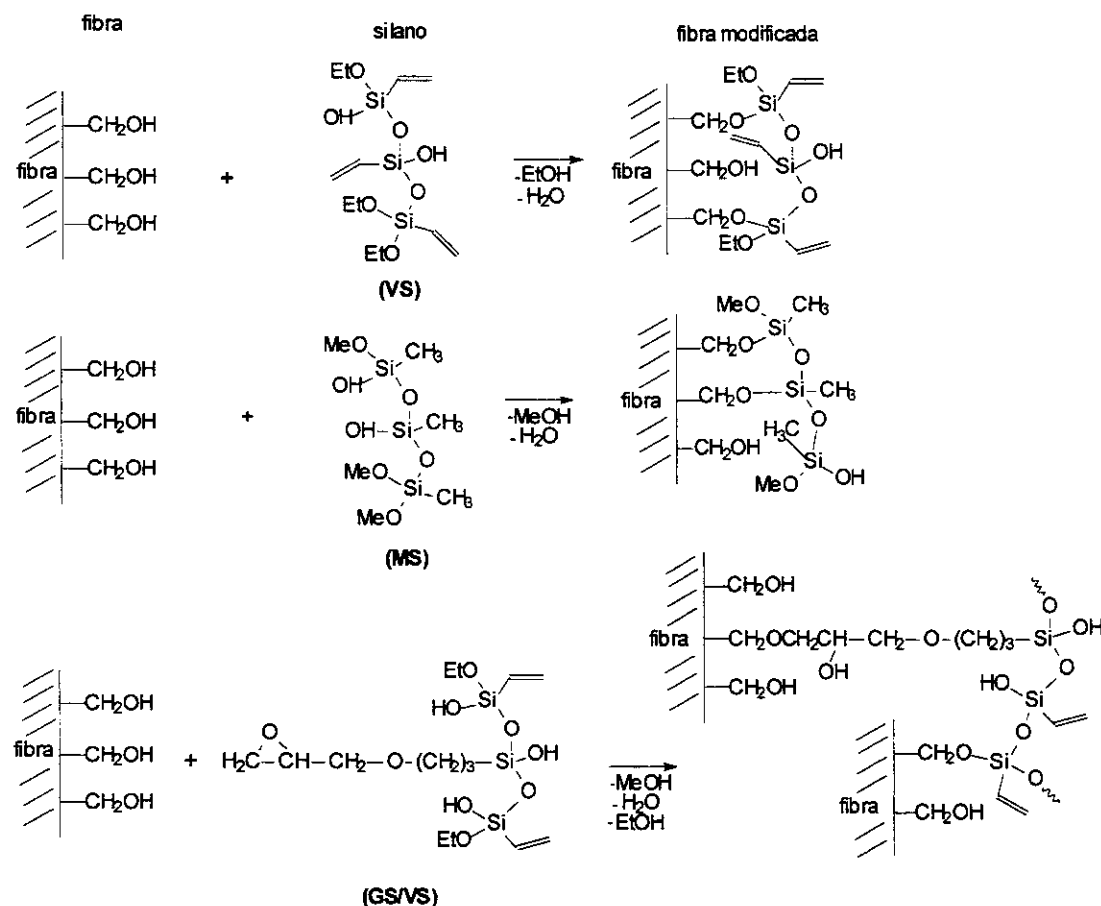


Figura 20. Esquema idealizado para as reações entre os diferentes silanos, viniltriethoxissilano (VS), metiltrimetoxissilano (MS) e a mistura γ -glicidoxipropiltrimetoxissilano/Vs (GS/Vs), e os grupos hidroxilas presentes na superfície das fibras.

Na modificação das fibras com o co-oligômero GSVS, a presença do grupo epóxido pode ainda promover a formação de ligações covalentes C-O-C, entre o silano e a fibra, as quais são hidroliticamente mais estáveis que as ligações C-O-Si. Além disso, como descrito anteriormente, podem ocorrer reações entre os grupos alcóxido do oligômero GSVS e as fibras, levando à formação de ligações Si-O-C.

Por outro lado, a modificação das fibras com o silano VS, tanto puro como em associação com GS, permite a introdução de grupos vinila na superfície das fibras e da CM. Estes grupos são reativos frente à reação de hidrossililação, responsável pela cura da matriz polimérica, permitindo a ligação covalente da matriz ao reforço. Assim, como será discutido posteriormente, a modificação com VS ou GSVS tem como objetivo a diminuição da hidrofiliabilidade da superfície das fibras, e a introdução de grupos reativos nesta superfície. Já o silano MS contribui principalmente para a diminuição da hidrofiliabilidade da superfície das fibras, uma vez que este não possui uma função orgânica reativa frente à matriz de sílica.

V.1.3. Avaliação da modificação das fibras e da CM

Após as reações de modificação, a presença dos silanos na superfície das fibras e da CM foi avaliada através das técnicas de FTIR, XPS e SEM/EDS. Todas as análises foram realizadas após a extração das fibras e da CM com THF em Soxhlet, para garantir que o silano não incorporado covalentemente à superfície das mesmas tenha sido retirado.

Espectroscopia infravermelho

No espectro infravermelho das fibras modificadas com MS não foram observadas diferenças significativas, em relação ao espectro das fibras sem tratamento, devido à coincidência das absorções correspondentes ao grupo CH₃, com as de CH₂ e CH da celulose. Além disso, houve dificuldades para diferenciar as absorções de Si-OCH₃ e Si-O-Si no envelope da banda larga e intensa da celulose, entre 1500 e 1000 cm⁻¹. No caso da modificação com VS e GSVS, a presença do silano pode ser observada em

de elétrons primário interage com a superfície da amostra, pode ocorrer a ionização de elétrons das camadas internas dos átomos da amostra. Uma vez ionizado o átomo, vão existir processos de relaxação, sendo um deles a liberação de raios-X de comprimento de onda característico da diferença de energia entre uma camada de maior energia e a camada de onde o elétron foi ionizado. Este valor de energia é característico para cada elemento, podendo-se assim mapear quais elementos existem na superfície da amostra [84]. Na Figura 23 são apresentados, como ilustração, os espectros obtidos por EDS para as amostras das fibras sem tratamento e das fibras tratadas com GSVS. Na Figura 23a, pode-se observar na região de 1,76 eV a presença de um sinal pouco intenso atribuído ao elemento silício. Já no espectro da Figura 23b, observou um aumento na intensidade do sinal referente ao silício, devido à presença do modificador silano GSVS. Resultados similares foram observados na superfície das fibras tratadas com os demais silanos.

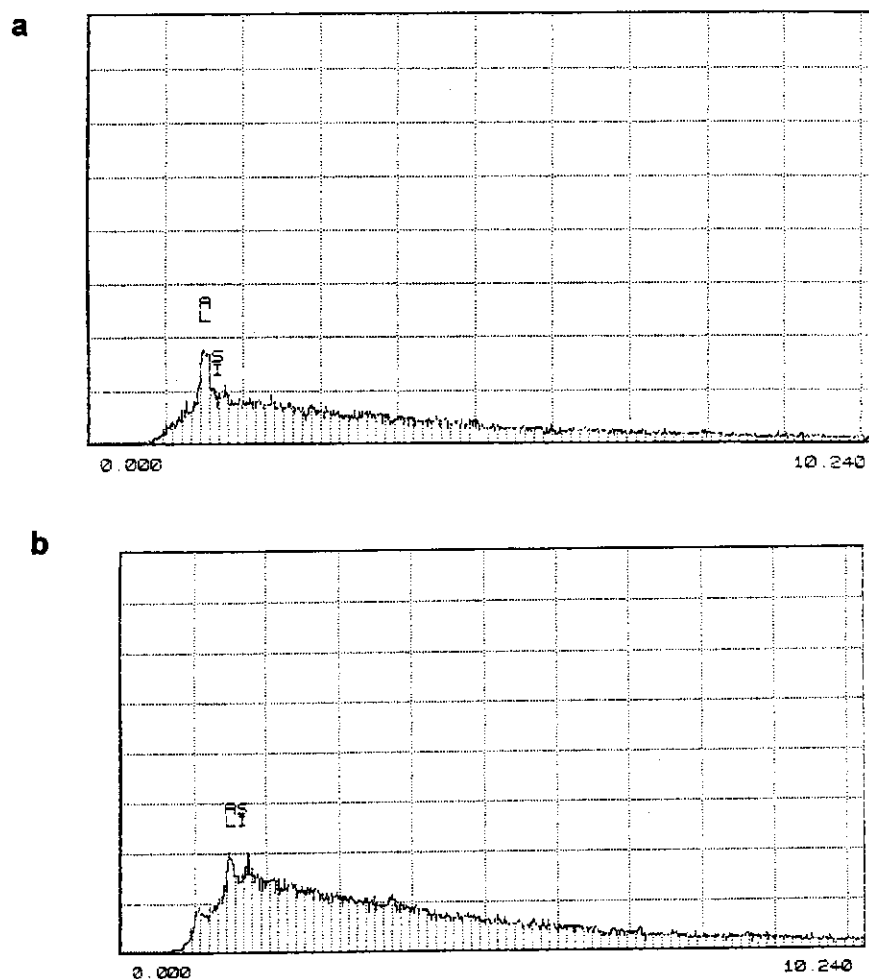
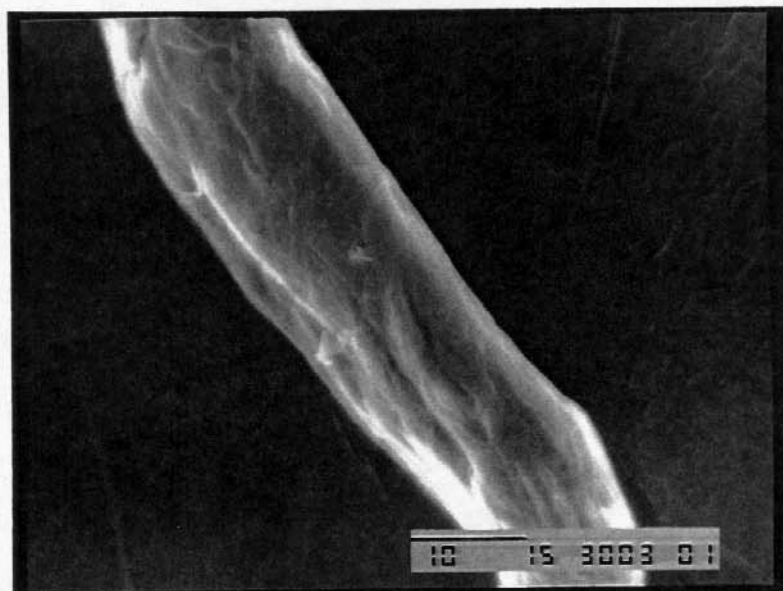


Figura 23. Espectros de EDS obtidos para: a) fibra sem tratamento e b) fibra modificada com GSVS em etanol.

Na Figura 24 são apresentadas a imagem topográfica obtida a partir da análise de elétrons secundários, e a correspondente imagem de mapeamento de raios-X (EDS) para o elemento silício, para a fibra modificada com GSVS.

a



b

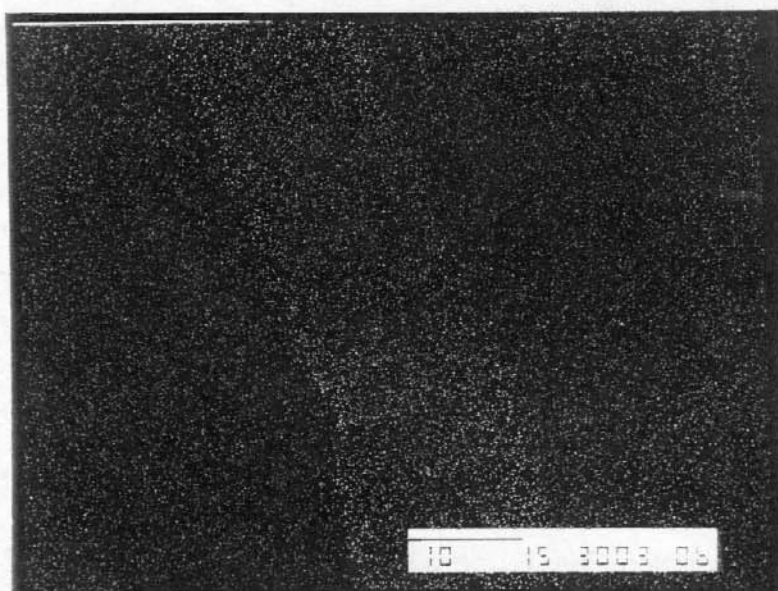


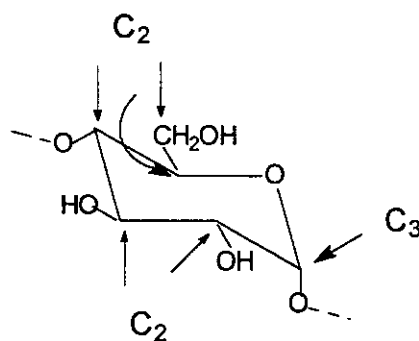
Figura 24. Micrografias das fibras de *Eucalyptus* modificadas com GSVS em etanol: a) elétrons secundários e b) mapeamento de raios-X para o elemento silício.

Deve-se ressaltar que a resolução deste tipo de análise costuma ser baixa devido ao background característico da análise, ao grande volume de amostragem para o sinal de raios-X, além da pequena intensidade de sinal emitido na amostra analisada. Para se obter uma melhora na intensidade do sinal seria necessário um longo tempo de varredura, pelo menos 30 min, ou aumentar a voltagem de aceleração dos elétrons do feixe primário. No entanto, as fibras de celulose são sensíveis e se degradam sob o feixe, e quanto maior a voltagem de aceleração e/ou maior o tempo de exposição, maiores os danos causados às fibras. Assim, as fotos das fibras foram obtidas com voltagem de aceleração de 20 kV e as varreduras foram acumuladas por apenas 10 min, justificando a baixa intensidade dos sinais obtidos.

Para a CM, a análise por microscopia eletrônica de varredura, utilizando a técnica de EDS, também não evidenciou a presença de Si na superfície das partículas de celulose, indicando que a modificação da superfície das mesmas não foi efetiva, ou que a incorporação do silano na superfície foi muito pequena, conforme já observado por espectro infravermelho.

Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

Uma técnica que também pode ser utilizada para confirmar a modificação da superfície das fibras pelos agentes silanos é o XPS [68,85]. Doris e Gray [86] classificaram os átomos de carbono na madeira em 4 tipos, baseados nos deslocamentos químicos do C_{1s} do espectro de XPS: C_1 (C-C, C-H), C_2 (C-O), C_3 (C=O, O-C-O) e C_4 (O-C=O). Quanto ao O_{1s} , geralmente é difícil distinguir entre ligações simples e duplas entre C e O, sendo observado no espectro apenas um pico [87]. A celulose pura apresenta dois picos de C_{1s} no espectro de XPS: C_2 em 286,7 eV, proveniente de C-O, e C_3 em 288,3 eV, proveniente de O-C-O [88,89].



Um terceiro pico C_1 , em 284,6 eV, correspondente a átomos de carbono não oxidados tipo alcanos, é encontrado usualmente em amostras de fibras de celulose, sendo proveniente da lignina, extrativos ou ácido graxos [19]. Como as fibras são branqueadas, poderia-se esperar o aparecimento apenas dos sinais C_2 e C_3 referentes à celulose. No entanto, o pico C_1 pode ser observado, e inclusive tem sido atribuído a eventuais contaminações da amostra, ou mesmo de vapor de óleo proveniente da bomba de vácuo do espectrômetro, e é utilizado freqüentemente para calibrar a escala de energia deste [90]. A presença do silício é detectada pelo pico largo do Si_{2p} , na região de 103,2 a 103,5 eV, que engloba sinais de $CSiO_3$ e SiO_4 [91].

A Tabela 4 ilustra a composição em percentagem atômica, obtida por XPS, para a superfície das fibras e da CM, antes e após o tratamento com silanos.

Tabela 4. Resultado da análise por XPS das fibras de *Eucalyptus* e da CM, sem tratamento e após reação com silanos.

Amostra	Percentagem atômica					Razão atômica		
	C _{1s}			O _{1s}	Si _{2p}	O/C	O/C ₂₊₃	Si/C ₂₊₃
	C ₁	C ₂	C ₃	O ₁				
Fibra	9,5	31,23	23,63	29,49	0,86	0,42	0,53	0,016
VS (E)	6,32	29,83	16,99	36,67	2,16	0,67	0,92	0,046
VS (T)	7,27	25,43	17,11	38,99	3,01	0,60	0,78	0,071
MS (E)	14,84	28,53	10,71	43,42	2,51	0,80	1,11	0,064
GSVS (E)	9,91	59,53	5,85	24,71	--	0,33	0,38	--
CM	16,99	34,05	5,99	42,98	--	0,75	1,07	--
CM/VS	3,36	18,34	30,67	39,81	--	0,66	0,81	--

Na fibra de *Eucalyptus* sem tratamento também foi observada a presença de um sinal em 103,5 eV atribuído ao Si_{2p}, o que pode estar associado a uma pequena percentagem de sílica presente na composição das fibras, na forma de extrativos inorgânicos, como relatado na Introdução. Para as fibras modificadas com silanos, com exceção da modificação com GSVS, observou-se a presença do silício, na região de 103,2 eV, em maior quantidade relativa, em comparação com as fibras sem tratamento.

Abdelmouleh e col. [92] submetem fibras de celulose a tratamentos com diferentes silanos, por 2h em etanol, e a seguir à extração em Soxhlet com etanol por 15 h. Com as condições experimentais empregadas não foi possível ancorar covalentemente o silano na superfície das fibras. No entanto, quando as fibras tratadas com silanos foram submetidas a um tratamento térmico a 110 °C por 2 h sob vácuo, previamente à extração, foi observado através da análise por XPS, a modificação da superfície das fibras com os silanos utilizados.

Neste trabalho, as fibras foram submetidas à análise por XPS após a etapa de extração em Soxhlet, por 8 h, com THF, o qual é um bom solvente para a remoção do silano monomérico ou oligomérico não incorporado covalentemente ao material. Assim, a presença do sinal referente ao Si indica que a reação com silano, na presença do

catalisador de estanho, foi eficiente para promover modificação da superfície das fibras, o que ocorreu pela formação de uma ligação covalente entre o silano e as fibras, sem a necessidade de tratamento térmico posterior, como descrito por Abdelmouleh e col. [92]. No caso da modificação com GSVS, não foi observado o sinal referente ao silício, mas no entanto, nas análises por FTIR e EDS foram encontradas evidências da ocorrência da reação. Além disso, o aspecto físico das fibras após a reação foi alterado, tornando-se mais hidrofóbicas e dispersas, de forma análoga à observada para as demais fibras modificadas em etanol, como será apresentado a seguir.

Os valores observados para as razões O/C e O/C₂₊₃, onde C₂ e C₃ são os carbonos presentes na celulose, apresentaram um aumento significativo em relação às fibras sem tratamento. Isto está associado ao fato de que os silanos VS e MS apresentam razão O/C de 1,5 e 3,0, respectivamente. Como esta análise é restrita à superfície das fibras, a presença do silano contribuiu para o aumento da razão O/C em relação à fibra sem tratamento. Para a mistura de GS:VS = 1:1, ou seja, para o modificador GSVS, o valor esperado para a razão O/C é igual a 1. Já para GS puro esta razão é de 0,83. Observou-se para as fibras modificadas com GSVS uma diminuição na razão O/C em relação às fibras sem tratamento. Embora não tenha sido observado o sinal referente ao silício nas fibras modificadas com GSVS, isto pode sugerir que a ligação com as hidroxilas da fibra tenha se dado preferencialmente através dos grupos alcóxido e não pelo grupo epoxídico, como idealizado, e que a cadeia carbônica do silano GS (glicidoxipropil) esteja presente mais superficialmente na fibra.

A CM sem tratamento apresentou razão O/C maior que as fibras puras, o que está relacionado com o fato de se tratar de celulose pura. Após a reação com o silano VS, não se observou a presença de sinal referente ao silício, o que, neste caso, está em acordo com as observações efetuadas anteriormente pelas técnicas de FTIR e EDS.

Avaliação da morfologia das fibras e da CM

As fibras de *Eucalyptus* sem tratamento apresentaram-se compactadas em aglomerados, semelhantes a “nós” de fibras, conforme ilustrado na foto de microscopia

óptica, Figura 25a. A tendência de formar aglomerados, deve-se a ligações de hidrogênio existentes entre as fibras, sendo um dos principais problemas na introdução de fibras naturais em compósitos com matrizes constituídas por polímeros orgânicos [8,31,93].

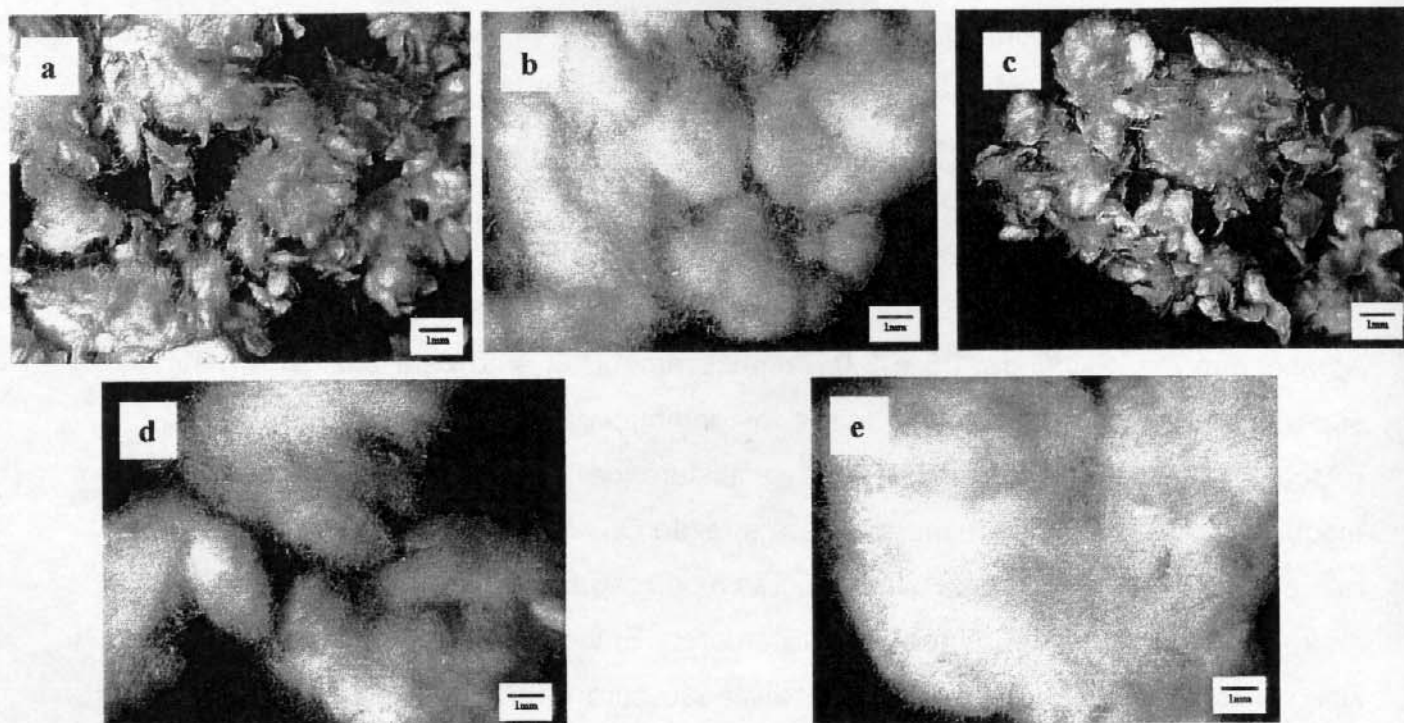


Figura 25. Microscopia óptica das fibras de *Eucalyptus*: a) sem tratamento; modificadas com: b) VS em etanol, c) VS em THF, d) GS/VS em etanol e e) MS em etanol.

A maior diferença observada entre as fibras modificadas com VS em etanol e em THF foi a dispersão das mesmas após as reações de modificação. Quando a reação foi conduzida em etanol as fibras se apresentaram soltas, volumosas, com aparência de “algodão”, conforme observado na Figura 25b. Este fato pode ser explicado pela maior eficiência deste solvente na solvatação das fibras, separando-as umas das outras, e também pelo procedimento adotado nesta modificação que foi a agitação num liquidificador de pás arredondadas, provavelmente mais eficiente do que o utilizado com THF. Já a modificação das fibras em THF não favoreceu a ruptura dos aglomerados destas, devido, principalmente, à menor capacidade deste solvente em solvatar as

mesmas. Consequentemente, a aparência destas fibras após a modificação com THF, Figura 25c, foi semelhante à das fibras sem tratamento. As fibras modificadas com GSVS e MS também se apresentaram soltas e bem dispersas, como pode ser observado nas Figuras 25d e 25e, evidenciando a eficiência destes modificadores.

A morfologia da superfície das fibras foi examinada por FESEM, conforme ilustrado nas micrografias da Figura 26. Para a fibra sem tratamento pode-se observar a presença das macrofibrilas constituintes da mesma, orientadas paralelamente ao eixo longitudinal da fibra. As fibras modificadas com VS em THF, Figura 26b, apresentaram a superfície mais lisa que as fibras sem tratamento, não sendo possível a observação das macrofibrilas em algumas regiões.

Para as fibras modificadas com VS em etanol, Figura 26c, observou-se um aumento na rugosidade da superfície, além da ocorrência de desfibrilamento, o que pode estar associado à agitação mecânica empregada na modificação. Boisset e col [94] observaram a presença de fibrilas soltas em fibras de algodão, após uma série de 25 lavagens, o que foi relacionado à fricção interfibras e à agitação mecânica durante a lavagem. No entanto, para as demais fibras modificadas em etanol, Figuras 26 d-e, este efeito não foi observado.

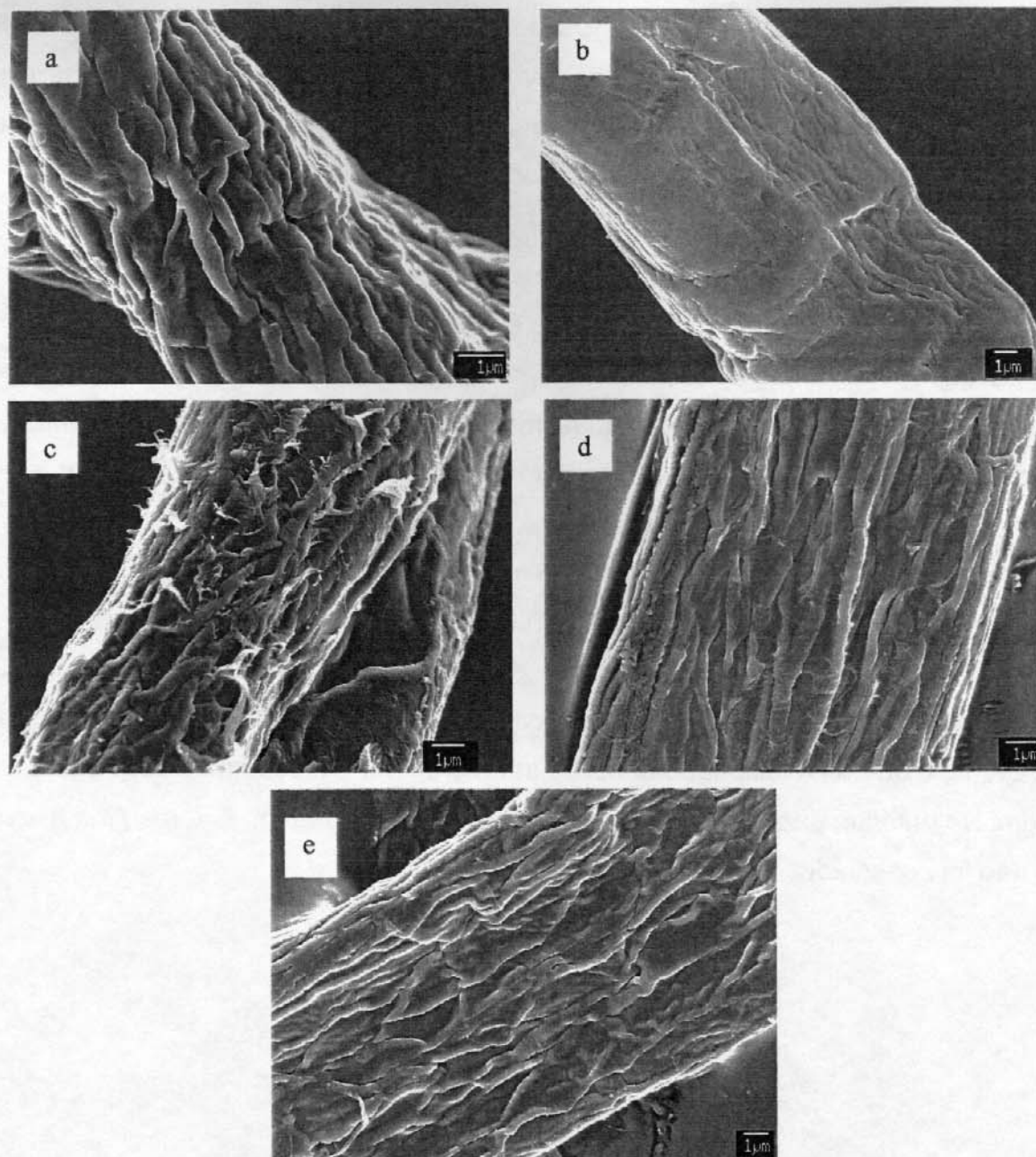


Figura 26. Micrografias das fibras de *Eucalyptus* obtidas por FESEM: a) sem tratamento; modificadas com : b) VS em THF, c) VS em etanol, d) GSVS e e) MS em etanol.

A topografia da superfície das fibras foi também analisada por AFM, Figura 27.

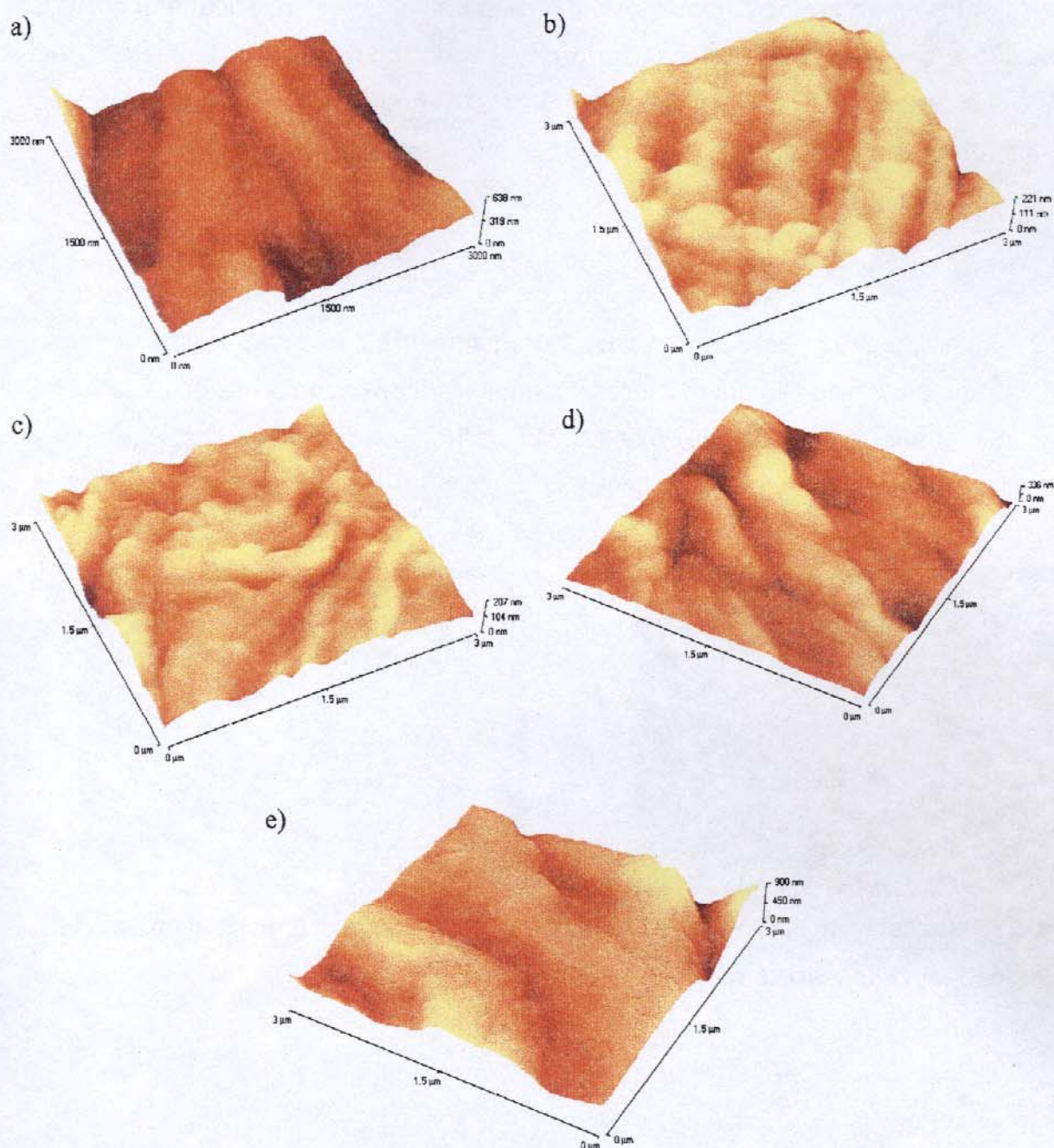


Figura 27. Imagens ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$) da topografia das fibras de *Eucalyptus* obtidas por AFM: a) sem tratamento, b) modificadas com VS em etanol, c) VS em THF, d) modificada com GSVS e e) com MS em etanol.

Observou-se para a fibra sem tratamento a presença de macrofibrilas com diâmetro médio em torno de 400 nm, paralelas ao eixo longitudinal da fibra. A diferença de altura entre os vales e os nódulos foi menor para as fibras modificadas com VS, Figuras 27b e c, o que pode ser observado na legenda à direita de cada imagem. No caso da modificação efetuada com GSVS, Figura 27d, houve também uma diminuição desta diferença, em relação à fibra sem tratamento. Para as fibras modificadas com MS, Figura 27e, observou-se um aumento na diferença de altura entre os vales e os nódulos.

A CM empregada neste estudo possui granulometria de 20 micra, apresentando morfologia de partículas alongadas, de tamanhos variados, conforme observado na Figura 28a. Após a reação de modificação, não foram observadas diferenças significativas na morfologia destas partículas.

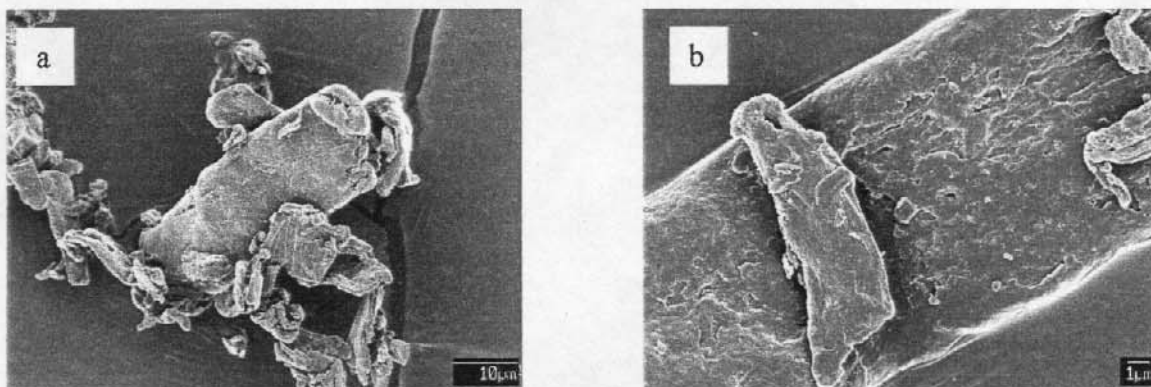


Figura 28. Microscopia eletrônica de varredura da celulose microcristalina: a) sem tratamento, b) após reação com VS.

Termogravimetria

A Figura 29 ilustra curvas obtidas por termogravimetria para as fibras não tratadas e submetidas ao tratamento com silanos.

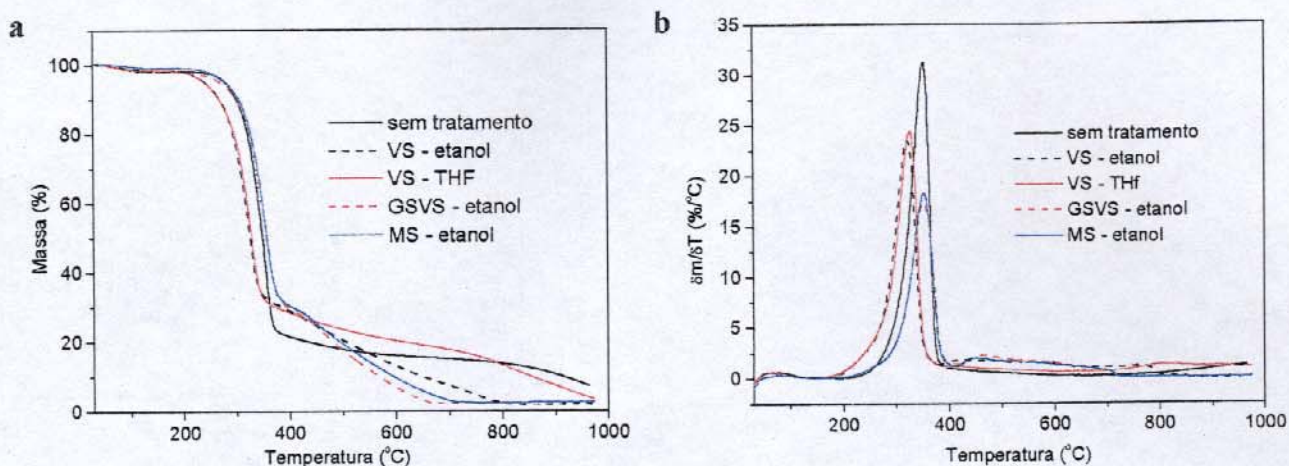


Figura 29. Análise por termogravimetria das fibras de *Eucalyptus* sem tratamento e modificadas com silanos : a) curvas de TG, b) curvas de DTG, obtidas a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob atmosfera de argônio.

Observou-se que a modificação efetuada com VS causou um pequeno decréscimo na temperatura da etapa principal de degradação das fibras, com temperatura de velocidade máxima de degradação, T_{max} , em ~ 330 °C, comparado com as fibras sem tratamento, as quais apresentaram T_{max} de ~ 370 °C. Estes valores foram obtidos nos máximos das curvas ilustradas na Figura 29b. Este efeito foi associado à reatividade do grupo vinila, que gera radicais por efeito do calor, os quais podem acelerar a degradação das fibras de celulose. Esta diminuição na temperatura da etapa principal de degradação não foi observada para as demais fibras modificadas. As fibras modificadas apresentaram ainda uma menor quantidade de resíduo a 1000 °C. Comportamento semelhante foi observado por Albano e colaboradores [95], o qual foi explicado pela perda dos grupos modificadores juntamente com os produtos voláteis provenientes da celulose, não contribuindo assim para a formação do carvão.

Amostras de CM pura e CM/VS também foram submetidas à termogravimetria, e a Figura 30, ilustra as curvas obtidas.

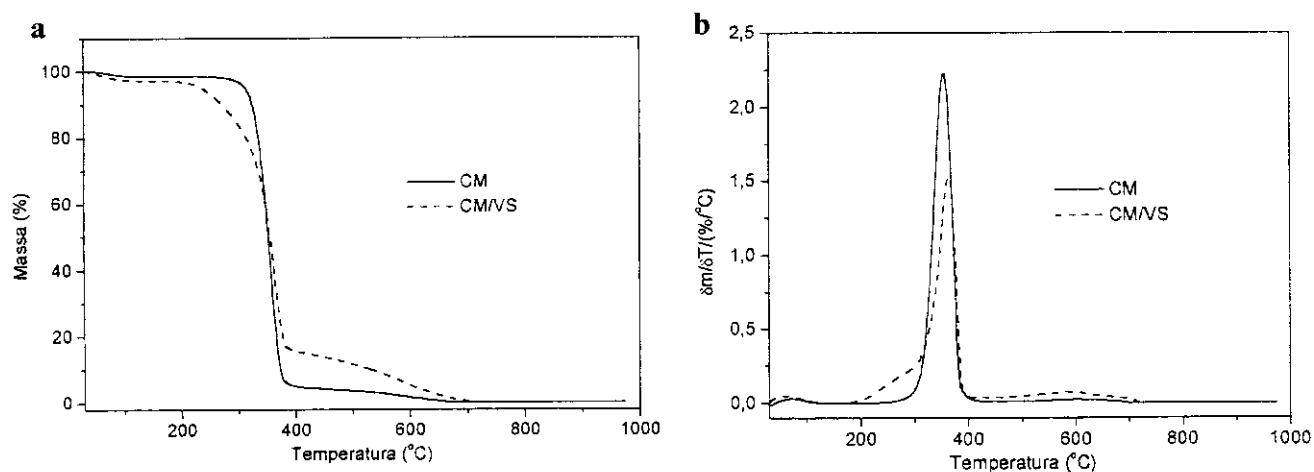


Figura 30. a) Curvas de TGA e b) curvas de DTG obtidas para a CM e CM/VS.

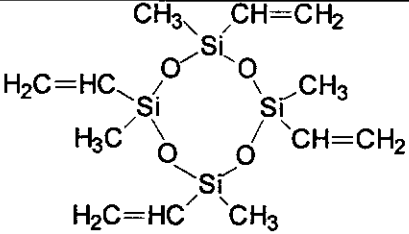
A CM/VS apresentou uma alteração no perfil da curva de perda de massa em função da temperatura, com diminuição da temperatura inicial de decomposição. Entretanto, observou-se valor de $T_{m\acute{a}x}$ praticamente igual ao da CM pura. Após o evento principal de degradação, CM/VS apresentou uma maior quantidade de resíduo comparada à CM, comportamento semelhante ao observado para as fibras modificadas com VS. No entanto, a presença do silano na superfície das partículas não foi comprovada pelas técnicas de FTIR e XPS. Assim, se o VS estiver presente, mesmo em baixas quantidades, os grupos vinila podem gerar radicais sob ação do aquecimento, os quais aceleram a degradação da celulose, justificando o perfil de degradação observado.

IV.2. Compósitos

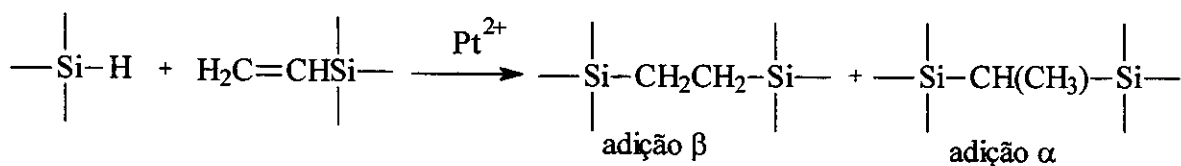
IV.2.1. Matriz de silicona

A matriz de silicona utilizada na obtenção dos compósitos foi constituída por uma formulação contendo 90% de poli(dimetilsiloxano) com grupos vinila terminais, PDMS-Vi; 7,5 % de poli(metilsiloxano), PMS, que atuou como reticulante, e 2,5 % do oligômero cíclico 1,3,5,7-tetravinil-1,3,5,7-tetrametilciclótetrassiloxano, D_4^V , o qual foi empregado como retardante da cura. Este último também participou da formação da rede polimérica através de seus grupos vinilas. As estruturas dos componentes se encontram na Tabela 5.

Tabela 5. Estruturas dos constituintes da matriz de silicona.

PDMS-Vi	PMS	D_4^V
$\text{CH}_2=\text{CH}-\left(\text{Si}-\text{O}\right)_n-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$	$\left(\text{Si}-\text{O}\right)_n$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -(\text{Si}-\text{O})_n- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	 $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{HC}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{HC}-\text{Si}-\text{CH}_3 \end{array}$

A cura da matriz de silicona ocorreu através de reações de hidrossililação, catalisadas por complexo de platina.



A rede de silicona gerada pela reação dos componentes acima descritos foi analisada por espectro infravermelho. Na Figura 31 encontram-se os espectros infravermelho dos polímeros PDMS-Vi e PMS, e da matriz resultante após a cura.

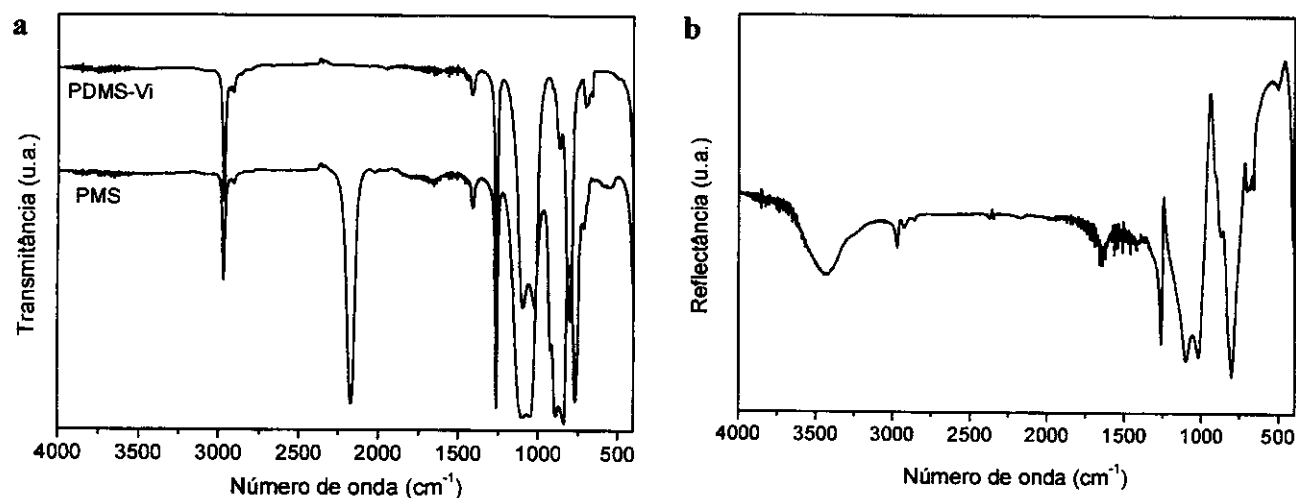


Figura 31. Espectros na região do infravermelho para: a) polímeros precursores (PMS e PDMS-Vi), e b) matriz de sílica após a cura.

No espectro do PMS, Figura 31a, pode-se observar a presença de uma banda intensa em 2164 cm^{-1} , característica do $\nu\text{Si-H}$ [75]. No caso do PDMS-Vi não foi observada a presença da banda de $\nu\text{C}=\text{C}$, pois a percentagem destes grupos é baixa, já que a funcionalização ocorre apenas nos finais de cadeia. Na realidade, a quantidade de grupos $\text{Si-CH}=\text{CH}_2$, em relação a SiCH_3 é menor que a necessária para ser detectada pelo equipamento. Deve-se ressaltar que a presença de um grupo vinila ligado ao silício, $\text{Si-CH}=\text{CH}_2$, diminui fortemente a intensidade dos modos de absorção associados ao CH , CH_2 e $\text{C}=\text{C}$ [83]. Nos espectros de ambos os polímeros precursores observou-se as bandas características da cadeia principal de sílica na região de ~ 1090 e 1040 cm^{-1} atribuída ao $\nu\text{Si-O-Si}$, além das bandas atribuídas aos grupos orgânicos laterais em 2966 e 2904 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$), 1408 cm^{-1} (δCH_2), 1261 cm^{-1} ($\delta\text{C-H}$ (CH_3)), 860 cm^{-1} ($\nu\text{Si-C}$ e $\delta\text{C-H}$ (CH_3)) [75]. No espectro da matriz após a cura, Figura 31b, observou-se o desaparecimento da banda associada ao $\nu\text{Si-H}$, indicando que a cura foi completa. As demais absorções da matriz curada foram idênticas às dos polímeros de partida.

IV.2.2. Compósitos

IV.2.2.1. Análise morfológica

Os compósitos fibras/silicona foram analisados por microscopia ótica (reflexão), com o objetivo de se avaliar a dispersão das fibras na matriz de silicone. Os compósitos SFP apresentaram uma má distribuição das fibras na matriz com a presença de muitos aglomerados, conforme exemplificado na imagem de microscopia ótica do compósito SFP10, Figura 32a. Para os compósitos SFVT, também foi observada uma má distribuição de fibras na matriz, semelhante àqueles preparados a partir das fibras sem tratamento. A Figura 32b ilustra a imagem do compósito SFVT10.

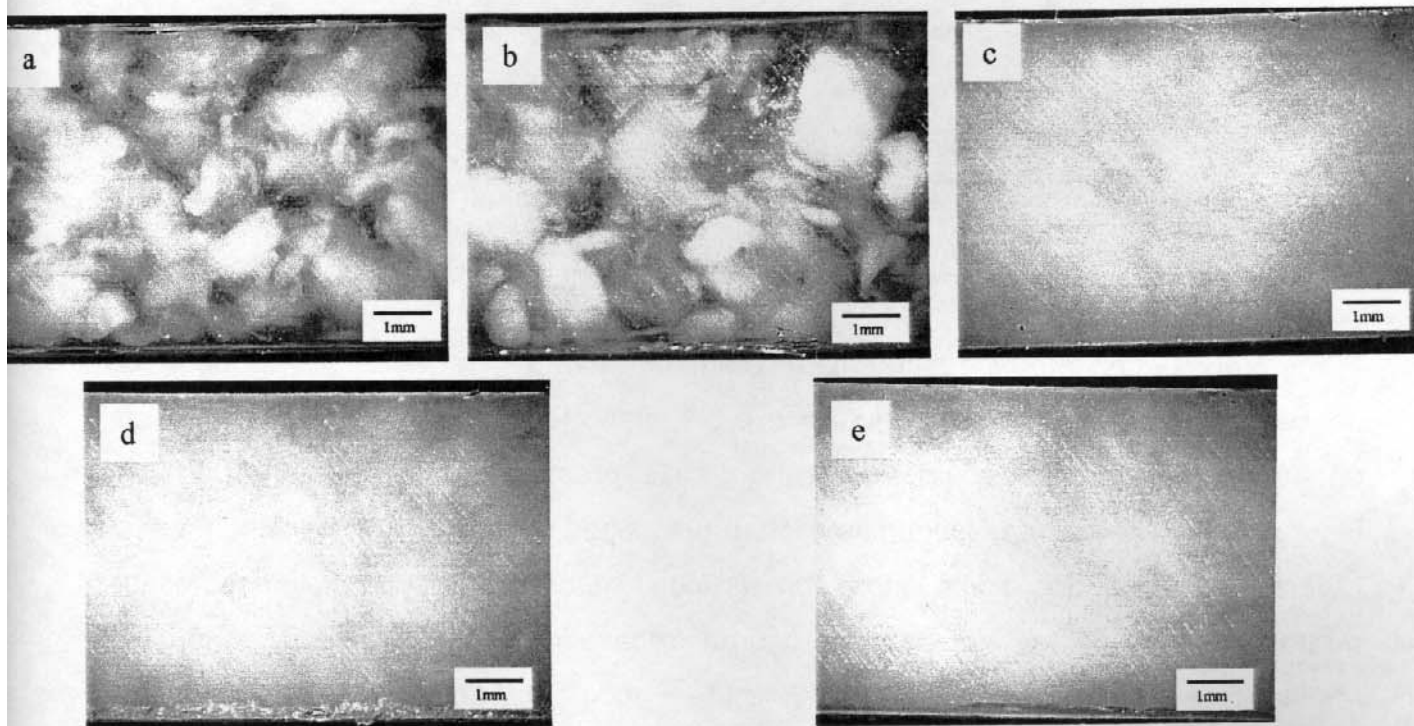


Figura 32. Microscopia ótica dos compósitos: a) SFP10, b) SFVT10, c) SFVE10, d) SFME10 e e) SFGVE10.

Os compósitos preparados a partir das fibras modificadas com silanos em etanol, SFVE, SFME e SFGVE, apresentaram melhores resultados quanto à dispersão das

fibras na matriz e, conseqüentemente, quanto à homogeneidade, conforme observado nas Figuras 32c, d e e, respectivamente, referente aos compósitos contendo 10 % de fibras. Comparando-se estas fotos com as da Figura 25, ficou evidente que a eficiência na dispersão das fibras durante as reações de modificação foi determinante para a distribuição das mesmas na matriz polimérica. Nos compósitos estudados as fibras são inseridas em uma mistura de siliconas de baixa viscosidade, as quais sofrem reação de reticulação *in situ*. Deste modo, a matriz se espalha sobre a superfície das fibras, enquanto líquida, envolvendo-as. Se durante o tratamento com o silano as fibras não forem adequadamente modificadas e separadas umas das outras, a fraca interação fibra-matriz não é suficiente para romper as ligações de hidrogênio presentes nos aglomerados de fibras. Durante a distribuição das fibras na matriz o estado de dispersão em que as fibras se encontram previamente não é significativamente alterado. Portanto, a etapa de modificação das fibras é determinante para a variação desejada da sua tensão superficial, levando a uma boa distribuição destas nos compósitos. O efeito da modificação da superfície das fibras e da dispersão destas na matriz se mostrou importante na determinação das propriedades mecânicas destes materiais, como será discutido a seguir.

A adesão na interface carga-matriz é um fator muito importante nas propriedades de materiais compósitos, sendo que uma boa adesão facilita a transferência de carga da matriz para as fibras, potencializando suas propriedades de reforço [55]. Na Figura 33 são apresentadas algumas micrografias, obtidas por FESEM, da superfície da fratura criogênica dos compósitos fibras/silicona. Observou-se para o compósitos preparados com fibras sem tratamento uma fraca adesão na interface fibra-matriz, resultando em buracos e descolamento de fibras, conforme pode ser evidenciado nas Figuras 33a e b.

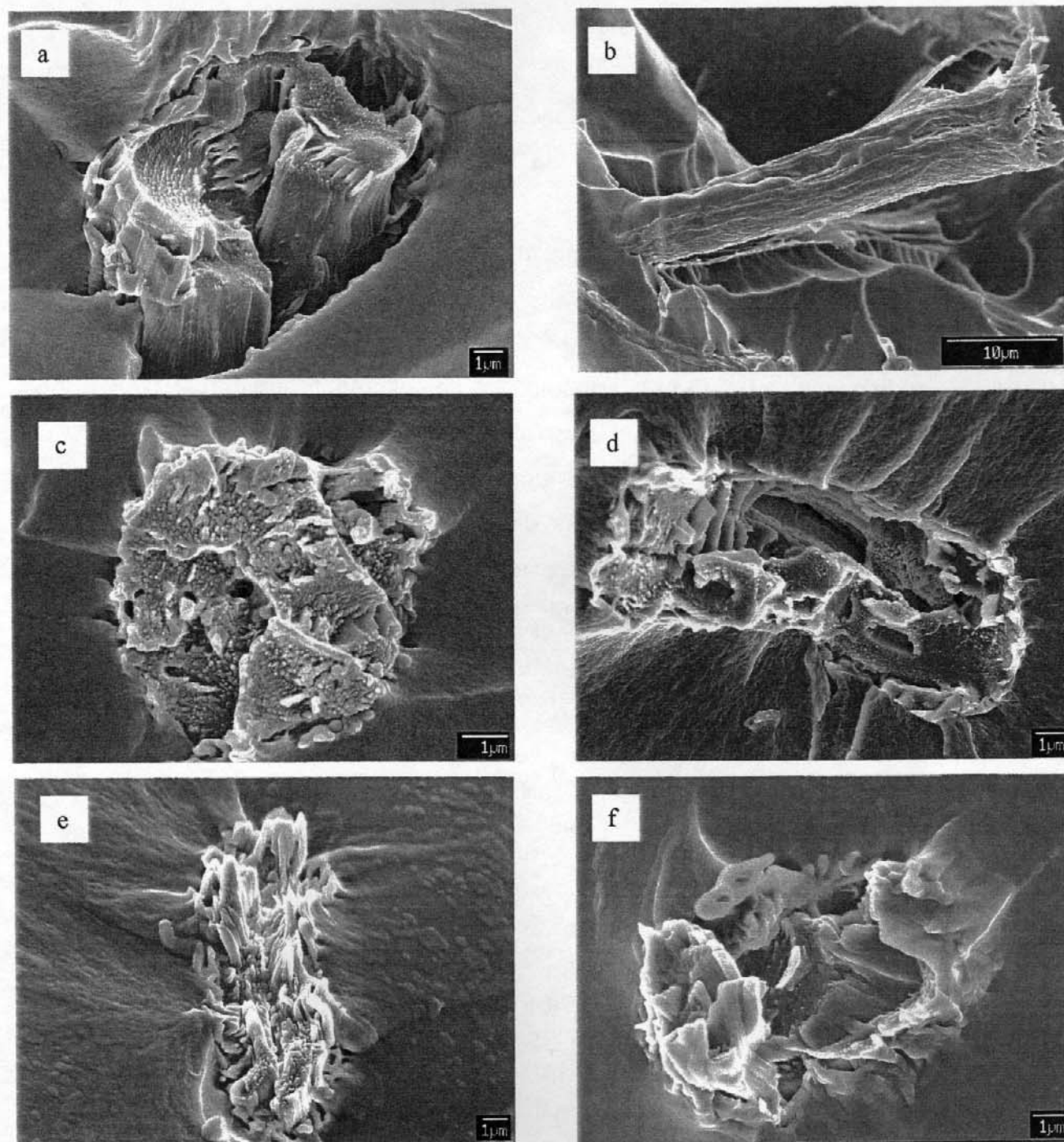


Figura 33. Micrografias das fraturas criogênicas dos compósitos: a) e b) SFP, c) SFVE, d) SFVT, e) SFGVE e f) SFME.

O tratamento das fibras com silanos, independentemente do solvente empregado na reação, resultou em melhoras significativas na adesão na interface fibra-matriz, conforme ilustrado nas Figuras 33c-f. A melhora na adesão pode ser atribuída a dois fatores: à diminuição na hidrofilicidade da superfície da fibra pela modificação com silano, o que acarretou a diminuição nas fortes interações fibra-fibra, melhorando a dispersão das mesmas e permitindo que a matriz se espalhasse melhor sobre sua superfície, e ainda, à formação de ligações covalentes entre a camada de silano da interface e a matriz.

Quando se utilizou o VS para a modificação das fibras, foram introduzidos grupos vinila na superfície das mesmas. Desta forma a matriz de silicona pode se ligar covalentemente à superfície das fibras durante a etapa de cura, uma vez que a reticulação do polímero ocorreu através de reações de hidrossililação, conforme o esquema proposto na Figura 34. Esta explicação também justifica a forte adesão na interface fibra-matriz observada para SFGVE, onde a fibra foi modificada por uma mistura de silanos GS/VS.

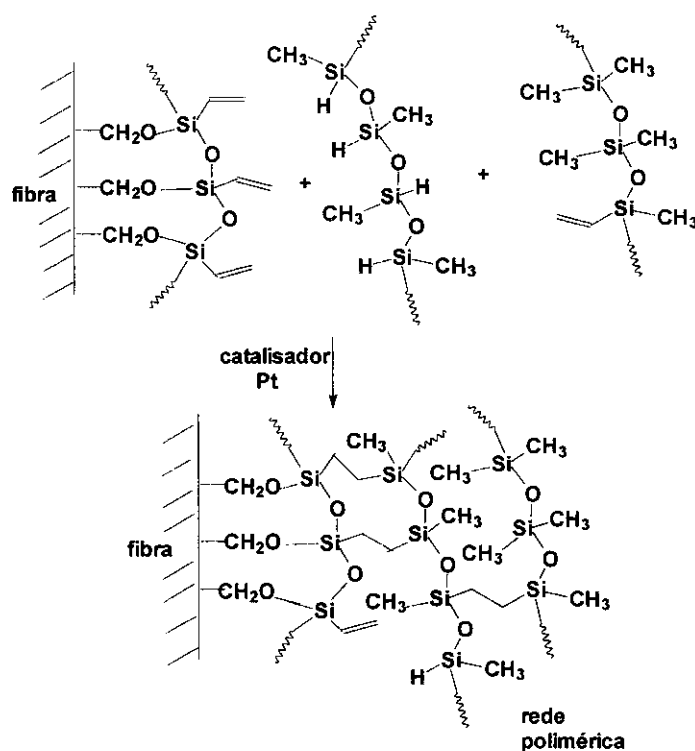
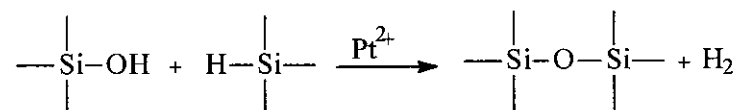


Figura 34. Esquema proposto para a reação do silano presente na superfície das fibras e a matriz polimérica de silicona em formação.

Na superfície das fibras, além da presença do grupo orgânico do silano modificador, pode-se supor ainda a existência de grupos SiOH residuais que não sofreram condensação. Estes grupos podem participar de uma reação secundária, paralela à reticulação da matriz [42]:



Desta maneira, pode-se propor que a modificação da superfície da fibra com qualquer um dos três silanos empregados pode levar à formação de ligações covalentes na interface fibra-silano-matriz, resultando em uma maior adesão nesta interface.

Nos compósitos obtidos com a CM e a mesma matriz de silicona também se avaliou a interface através de microscopia eletrônica de varredura, FESEM, conforme apresentado na Figura 35.

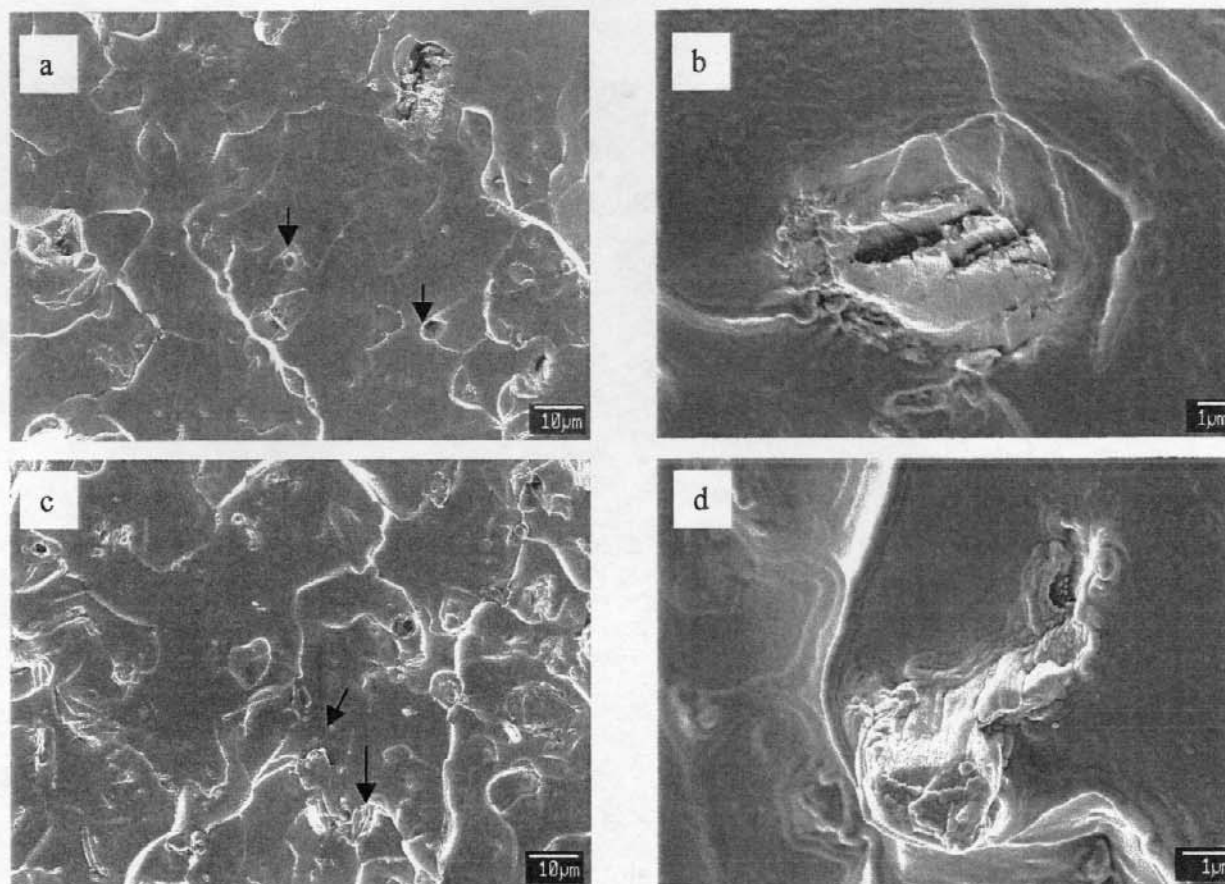


Figura 35. Análise por FESEM da fratura criogênica dos compósitos : a) e b) SCP, c) e d) SCVE. As setas indicam as partículas de CM na matriz de sílica, e/ou vazios deixados pelo descolamento destas partículas.

Nestes compósitos observou-se que as partículas de CM, sem tratamento e tratadas com silanos, estão uniformemente distribuídas no interior da matriz de sílica, como apresentado nas Figuras 35a e c, para aumentos de 1000x. Além disso, ficou aparente a presença de alguns buracos na fratura, originados pelo descolamento de algumas partículas de celulose. Entretanto, o perfil da fratura sugere que algumas partículas apresentaram uma adesão relativamente boa na interface com a matriz, para os compósitos preparados com CM sem tratamento e para aqueles obtidos com CM modificada por silano, Figuras 35b e d. Este resultado reforça a proposta de que as partículas de celulose apresentam uma quantidade apreciavelmente menor de grupos OH disponíveis na superfície, em relação às fibras.

IV.2.2.2. Análise dinâmico-mecânica

O comportamento dinâmico-mecânico dos compósitos sílica/fibras de *Eucalyptus* foi analisado, sendo as curvas do logaritmo do módulo de armazenamento, $\log E'$, e do logaritmo do módulo de perda, $\log E''$, ilustradas na Figura 36.

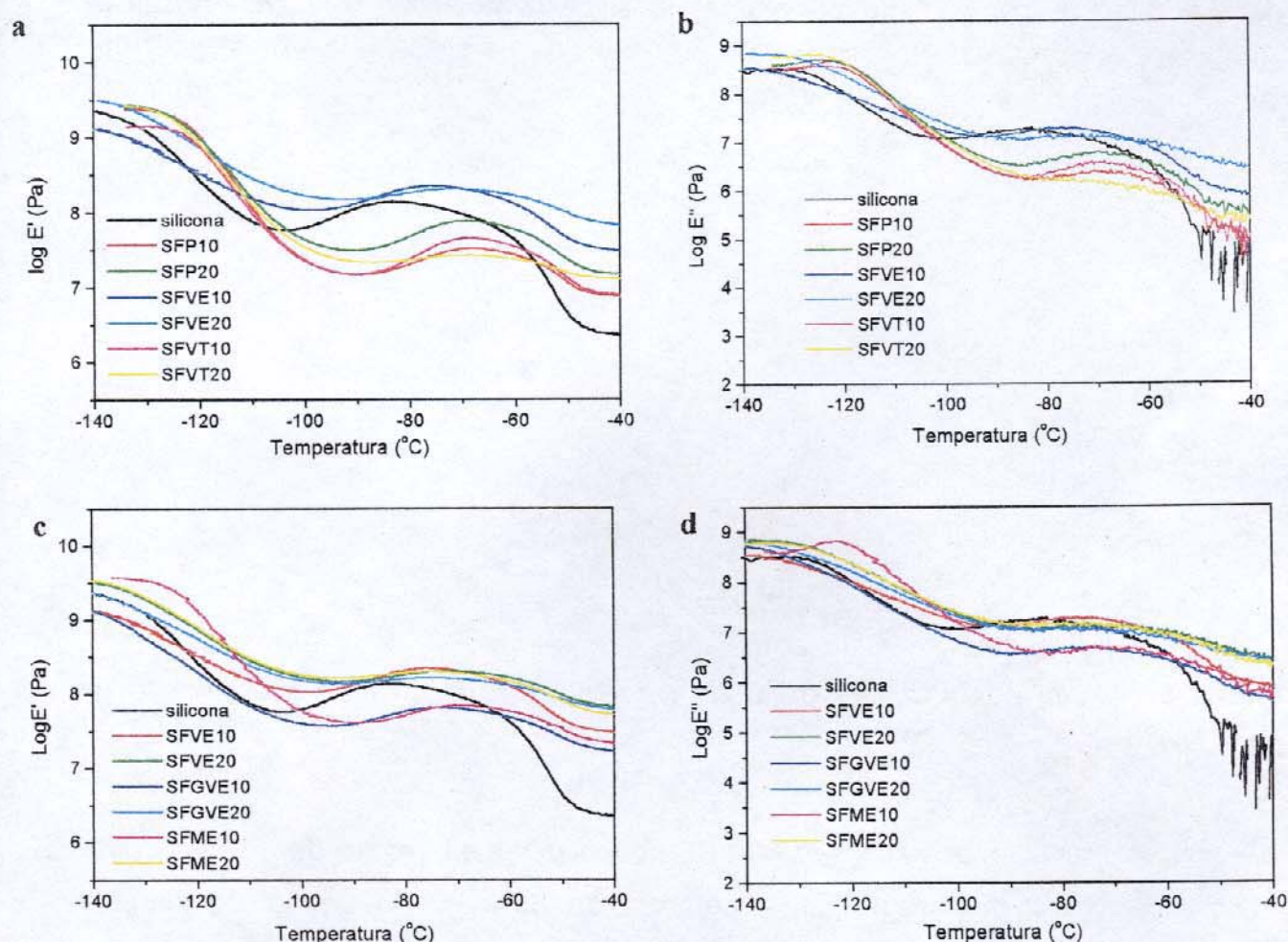


Figura 36. Análise dinâmico-mecânica da matriz de sílica e dos compósitos fibras/sílica.

Os resultados obtidos permitiram identificar três transições para a matriz de sílica pura e para todos os compósitos. A primeira, na região de ~ -120 °C,

correspondentes a uma queda na curva do módulo de armazenamento e a um máximo na curva de módulo de perda, foi atribuída à transição vítrea, T_g . A seguir, observou-se um aumento no valor do $\log E'$ com máximo em ~ -92 a -82 °C, variável para os diferentes compósitos, seguido de uma outra queda na região de ~ -50 °C. Este comportamento do módulo de armazenamento, após a T_g , foi atribuído à cristalização parcial de cadeias de PDMS livres, seguida da fusão da fase cristalina. A interpretação dos resultados de DMA foi também respaldada pela análise da curva obtida por DSC para o principal componente da matriz de silicona, o PDMS-Vi, como pode ser observado na Figura 37.

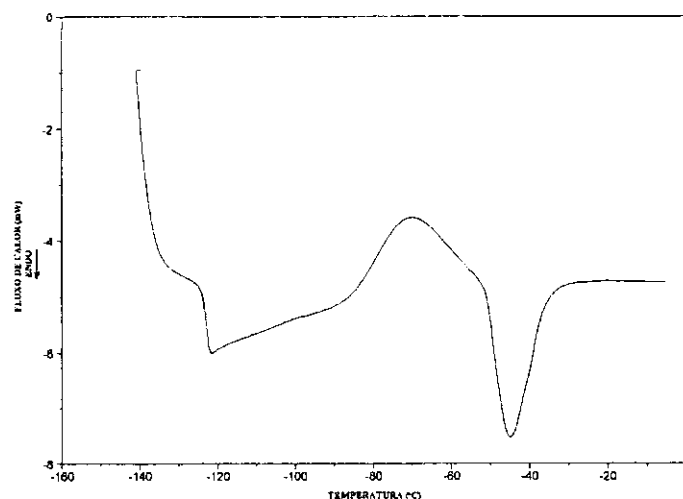


Figura 37. Curva de DSC para o PDMS-Vi, obtida a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Nesta curva pode-se observar a T_g do polímero na região de -123 °C, e a cristalização, numa faixa ampla de temperatura, de -85 a -55 °C, sendo seguida pela fusão da fase cristalina em ~ -45 °C.

O perfil observado nas curvas de DMA para os compósitos fibras/silicona, sugere que a introdução das fibras, independente da quantidade (10 ou 20 %), não alterou de forma significativa o comportamento da matriz de silicona. Ou seja, a interação fibra-matriz não foi suficiente para perturbar a relaxação de segmentos de cadeias de PDMS, responsáveis pelas transições observadas.

A introdução de uma carga (fase mais rígida) num sistema polimérico, geralmente aumenta o módulo de armazenamento do material [45]. Em temperaturas menores que a T_g , o módulo de armazenamento da matriz foi da mesma ordem de grandeza que o dos compósitos, ou seja, a presença do reforço não contribui para aumentar a rigidez do material. Com o aumento da temperatura, a queda no módulo da matriz é compensada pela maior rigidez da carga em relação à matriz de silicona, aumentando assim a resistência do material [46]. Em uma análise qualitativa das curvas de $\log E'$, pode-se observar que a introdução das fibras na matriz polimérica acarretou um ligeiro aumento no $\log E'$ após a fusão, em $\sim -40^\circ\text{C}$, indicando o efeito de reforço destas, em relação à matriz de silicona pura. Esta análise não pode ser efetuada para valores de temperatura superiores a -40°C , pois após a fusão das cadeias do PDMS, a matriz fica amolecida e perde a resposta do sinal para análise.

Nos compósitos obtidos a partir das fibras tratadas em etanol, o aumento observado foi maior, sugerindo uma melhora na atuação das fibras como reforço, provavelmente conferida pela interface de silano. Não foram observadas diferenças significativas nas curvas de módulo com a variação da natureza do agente silano. Nestes casos, observou-se aumento no módulo em função do conteúdo de fibras nos compósitos, o que está de acordo com o fato das fibras serem mais rígidas que a matriz.

Observou-se ainda que a perda de sinal é menor nos compósitos preparados a partir das fibras modificadas em etanol. Nestes casos, analisando-se a cristalização e fusão das cadeias, observou-se que estas transições são menos intensas, sugerindo que deve existir uma menor percentagem de material cristalizável, isto é, de cadeias livres susceptíveis à cristalização. Isto implica que nestes compósitos ocorreu uma maior reticulação da matriz, promovida pela contribuição de grupos reativos na superfície das fibras. Esta situação gerou uma maior densidade de ligação matriz-fibra, contribuindo para uma diminuição do número de cadeias com liberdade suficiente para se organizarem, diminuindo assim a fração cristalizável, em comparação à matriz pura e aos outros compósitos.

Observou-se que a queda do módulo após a fusão da silicona, ou seja a diferença de módulo entre o estado vítreo e o elastomérico, foi menor para os

compósitos que para a silicona pura, principalmente naqueles preparados a partir das fibras modificadas em etanol. Isto pode ser atribuído às restrições mecânicas introduzidas pelas fibras, o que reduz a mobilidade e a deformabilidade da matriz de silicona [96]. Efeito semelhante foi observado por Pothan e col. [97] em um estudo com compósitos de resina de poliéster reforçada com fibras de bananeira.

Os compósitos CM/silicona também foram submetidos à análise dinâmico-mecânica. Na Figura 38 são apresentadas as curvas de $\log E'$ e de $\log E''$, em função da temperatura.

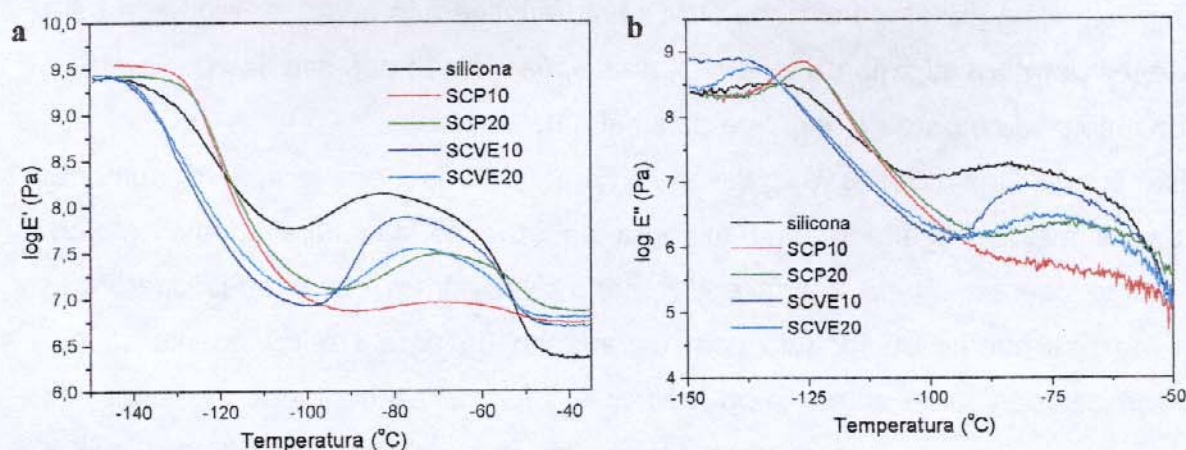


Figura 38. Análise dinâmico-mecânica da matriz de silicona e dos compósitos CM/silicona: (a) $\log E'$, (b) $\log E''$.

Observou-se que a presença da celulose não modificada acarretou um pequeno aumento na T_g em relação à matriz de silicona pura, a qual variou de -131 °C na matriz pura, para -126 °C nos compósitos SCP10 e SCP20. Já nos compósitos obtidos a partir da celulose modificada, ocorreu uma diminuição na T_g , sendo observados valores de -137 e -136 °C para os compósitos SCVE10 e SCVE20, respectivamente. Vale ressaltar que a T_g da matriz de silicona pura apresentou-se bem larga, compreendendo uma faixa de -140 a -120 °C, e que a T_g dos compósitos se apresentou mais estreita em todos os casos.

Para estes compósitos, de modo similar ao observado nos compósitos fibras/silicona, ocorreu um aumento no módulo de armazenamento a partir de -100 °C,

seguida de uma diminuição até $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que foi atribuído a efeitos de cristalização e fusão das cadeias de PDMS da matriz de silicona, respectivamente, conforme discutido anteriormente.

Díez-Gutierrez e col. [98] e Chazeau e col. [99] estudaram o comportamento dinâmico-mecânico de compósitos de polipropileno/talco e PVC reforçado com wiskers de celulose, respectivamente. Em ambos os casos, foi observado aumento do módulo de armazenamento em relação às matrizes puras, em função da percentagem de reforço. No casos dos compósitos CM/silicona, a alta flexibilidade da matriz de silicona próximo da fusão do PDMS ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) promoveu a perda de sinal durante o ensaio de DMA, de forma análoga à série anterior de compósitos, impossibilitando uma análise do perfil das curvas de E' ou E'' .

IV.2.2.3. Propriedades mecânicas

O efeito da introdução das fibras nas propriedades mecânicas dos compósitos foi analisado através de ensaios mecânicos sob tração. Na Figura 39 são apresentadas, como ilustração, curvas de tensão-deformação, características destes ensaios, para a matriz de silicona e para os compósitos contendo 10 % de fibras (sem tratamento e modificadas com VS).

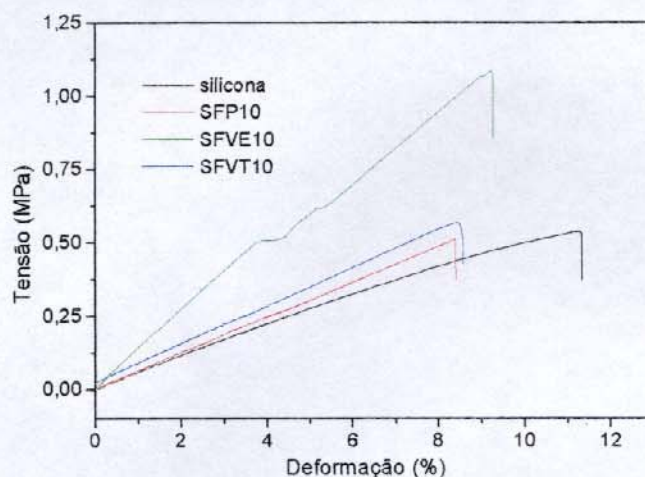


Figura 39. Curvas de tensão-deformação obtidas por ensaio mecânico sob tração para a matriz de silicona e compósitos SFP10, SFVE10 e SFVT10.

Nas Tabelas 6 e 7 encontram-se os valores de resistência à tração, módulo de Young e alongamento na ruptura para os compósitos fibras/silicona e CM/silicona, calculados a partir das correspondentes curvas de tensão-deformação. Os valores tabelados correspondem à média de valores obtidos para 5 corpos de prova.

Tabela 6. Resultados obtidos a partir dos ensaios mecânicos sob tração, para a matriz de silicona e para os compósitos fibras/silicona.

amostra	Modulo de Young (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Silicona	$5,8 \pm 0,3^*$	$0,49 \pm 0,03$	$10,3 \pm 1,1$
SFP10	$6,8 \pm 1,0$	$0,50 \pm 0,04$	$7,9 \pm 1,0$
SFP20	$12,3 \pm 0,9$	$0,63 \pm 0,09$	$6,4 \pm 1,0$
SFVT10	$6,9 \pm 0,5$	$0,58 \pm 0,05$	$9,1 \pm 1,3$
SFVT20	$11,1 \pm 1,3$	$0,61 \pm 0,06$	$7,2 \pm 0,3$
SFVE10	$13,5 \pm 0,7$	$1,04 \pm 0,09$	$9,7 \pm 0,8$
SFVE20	$17,6 \pm 0,6$	$1,23 \pm 0,13$	$9,1 \pm 1,2$
SFM10	$10,3 \pm 0,7$	$0,89 \pm 0,13$	$10,0 \pm 1,1$
SFM20	$16,3 \pm 3,4$	$0,94 \pm 0,15$	$7,3 \pm 0,4$
SFGV10	$10,2 \pm 0,5$	$0,79 \pm 0,08$	$9,3 \pm 0,9$
SFGV20	$16,7 \pm 2,5$	$1,09 \pm 0,19$	$7,7 \pm 1,0$

* Desvio Padrão

Tabela 7. Resultados obtidos a partir dos ensaios mecânicos sob tração, para a matriz de silicona e para os compósitos CM/silicona.

amostra	Módulo de Young (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
silicona	$5,8 \pm 0,3^*$	$0,49 \pm 0,03$	$10,3 \pm 1,1$
SCP10	$4,7 \pm 0,3$	$0,55 \pm 0,04$	$13,4 \pm 1,9$
SCP20	$6,0 \pm 0,3$	$0,59 \pm 0,03$	$11,6 \pm 0,8$
SCVE10	$4,5 \pm 0,3$	$0,54 \pm 0,04$	$12,8 \pm 1,3$
SCVE20	$5,5 \pm 0,6$	$0,64 \pm 0,05$	$14,1 \pm 0,8$

* Desvio Padrão

Comparando-se os compósitos SFP e SFVT com as correspondentes quantidades de fibras, não se observou um aumento significativo na resistência à tração em relação à matriz de sílica pura. A presença do silano nos compósitos SFVT, apesar de aumentar a adesão fibra-matriz, não mostrou uma influência significativa nas propriedades mecânicas destes, comparadas aos correspondentes SFP. A distribuição irregular das fibras e a tendência de formar agregados mesmo após a reação de modificação com VS em THF, promoveu o efeito de concentração de tensão, o que provavelmente mascarou a eficiência da transferência de tensão entre fibra e matriz, através da interface de VS. Resultados similares foram observados por Rozman e col. [25] estudando compósitos de polipropileno reforçado com fibras de coco e compatibilizadas com lignina. Na Figura 40 é apresentada uma imagem obtida por FESEM de um aglomerado de fibras presente no compósito SFVT10.

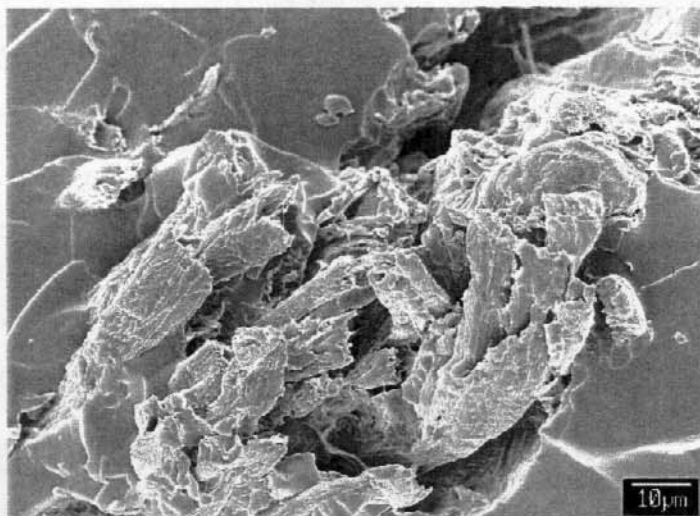


Figura 40. Aglomerado de fibras presente em SFVT10, observado através de microscopia eletrônica de varredura.

De acordo com Herrera-Franco e col. [100], é difícil prever as propriedades mecânicas de materiais compósitos constituídos de fibras curtas, sendo comum apresentar resultados fora da tendência esperada devido à má distribuição das fibras na matriz. Quando a dispersão das fibras na matriz é baixa a capacidade de reforço destas é consideravelmente reduzida.

Já para os compósitos obtidos a partir de fibras modificadas com VS em etanol, SFVE, observou-se um aumento significativo na resistência à tração, de 112 e 151 % para SFVE10 e SFVE20, em relação à matriz de silicona pura. Isto se deve provavelmente a uma combinação de fatores: a superfície mais rugosa das fibras modificadas em etanol, permitindo um melhor ancoramento mecânico entre fibras e matriz; a presença do silano na superfície das fibras, levando à formação de ligações covalentes nesta interface; e principalmente, a melhor distribuição das fibras no compósito [26, 28,101].

O comportamento de resistência à tração da matriz de silicona, ou seja, com 0 % de reforço, e dos compósitos obtidos pode ser melhor analisado através dos gráficos da Figura 41.

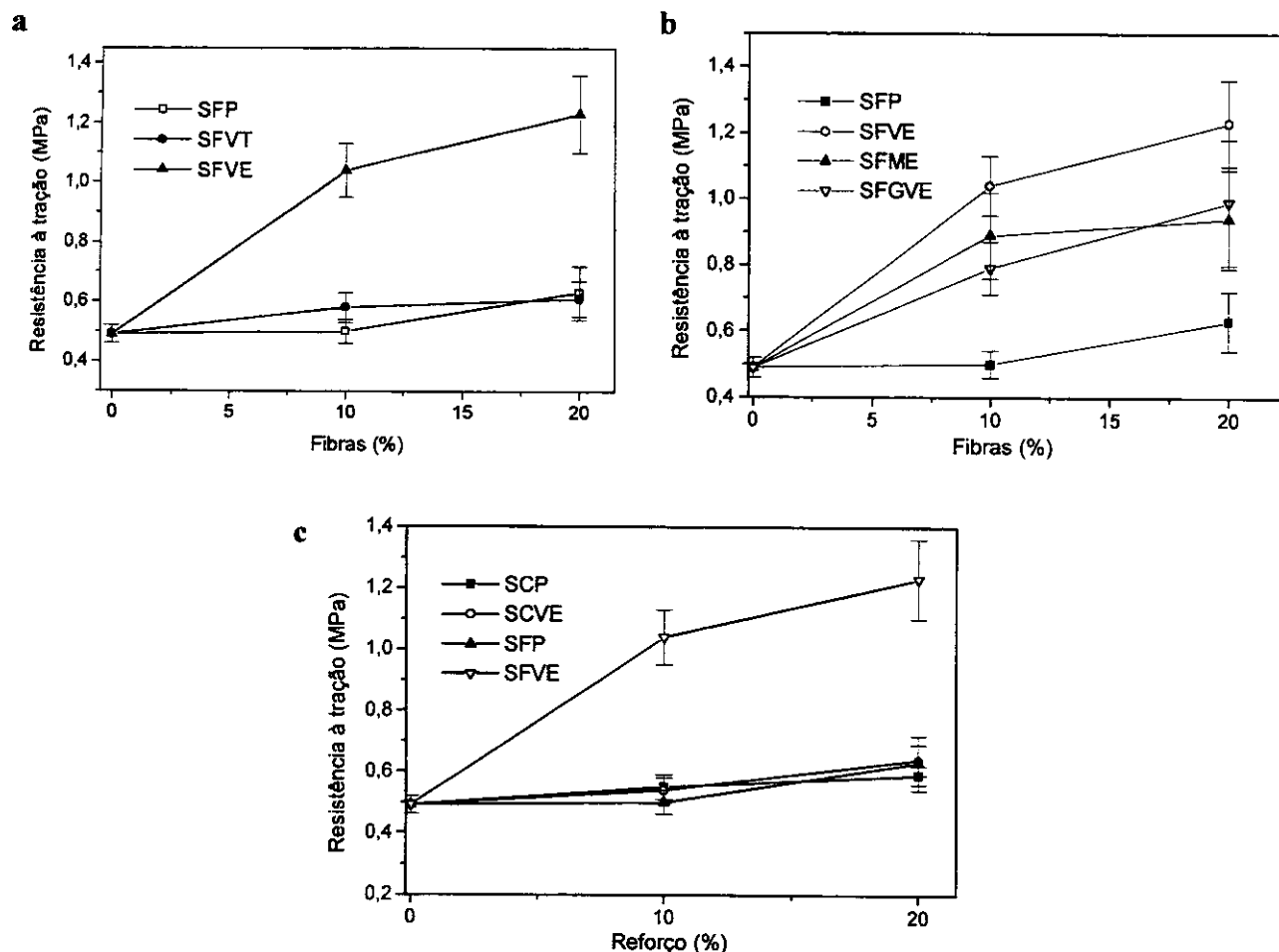


Figura 41. Resistência à tração para a matriz e os compósitos contendo 10 e 20 % de carga: a) efeito da variação do solvente na modificação das fibras, b) variação do silano e c) compósitos fibra/silicona e CM/silicona.

Em todos os casos observou-se um aumento na resistência à tração com o aumento na percentagem de carga (fibras ou CM) na matriz. No entanto, o aumento relativo foi menor para a percentagem de 20 %, o que está relacionado com as interações entre as cargas, como por exemplo fibra-fibra, que se tornam mais importantes em concentrações maiores e não contribuem para a transferência de tensão entre a matriz e as fibras [28].

A variação do silano nas modificações das fibras em etanol, resultou em pequenas diferenças nos valores de resistência à tração, podendo-se observar que os tratamentos com GSVS e MS apresentaram resultados muito semelhantes, Figura 41b.

No entanto, entre os três conjuntos de compósitos obtidos com fibras modificadas em etanol, os compósitos SFVE apresentaram um desempenho um pouco superior em relação aos demais, sugerindo novamente que silano VS foi o que promoveu um acoplamento fibra-matriz mais eficiente. Embora possa se esperar a presença de grupos vinila na superfície das fibras em ambos os compósitos SFVE e SFGV, o que possibilita uma ligação covalente na interface fibra-matriz, a menor hidrofobicidade promovida pela mistura de silanos modificadores do segundo compósito, parece ter prejudicado o espalhamento da matriz na superfície das fibras, e com isto, dificultado a formação de ligação covalente fibra-matriz. Por isso, os resultados deste compósito foram semelhantes aos dos compósitos SFME, ou seja, modificado com $(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, onde a ligação da fibra com a matriz se dá apenas pelos grupos SiOH residuais na interface.

Nos compósitos CM/silicona observou-se que a presença da CM não conferiu aumento significativo na resistência à tração da matriz de silicone, apresentando um comportamento semelhante ao compósito contendo fibras não modificadas, SFP. O comportamento mecânico destes materiais pode ser melhor observado no gráfico da Figura 40c. No entanto, ao contrário do observado para os compósitos SFVE, a reação da celulose microcristalina com o silano VS não acarretou nenhuma melhora no desempenho mecânico dos compósitos contendo CM, uma vez que a modificação da superfície das partículas de CM não foi efetiva.

A introdução das fibras na matriz, independente da natureza da superfície, também promoveu um aumento no módulo de Young dos materiais. Este efeito é comumente observado quando se introduz uma carga de reforço numa matriz polimérica. O efeito da introdução das cargas no valor deste módulo para os compósitos está apresentado na Figura 42.

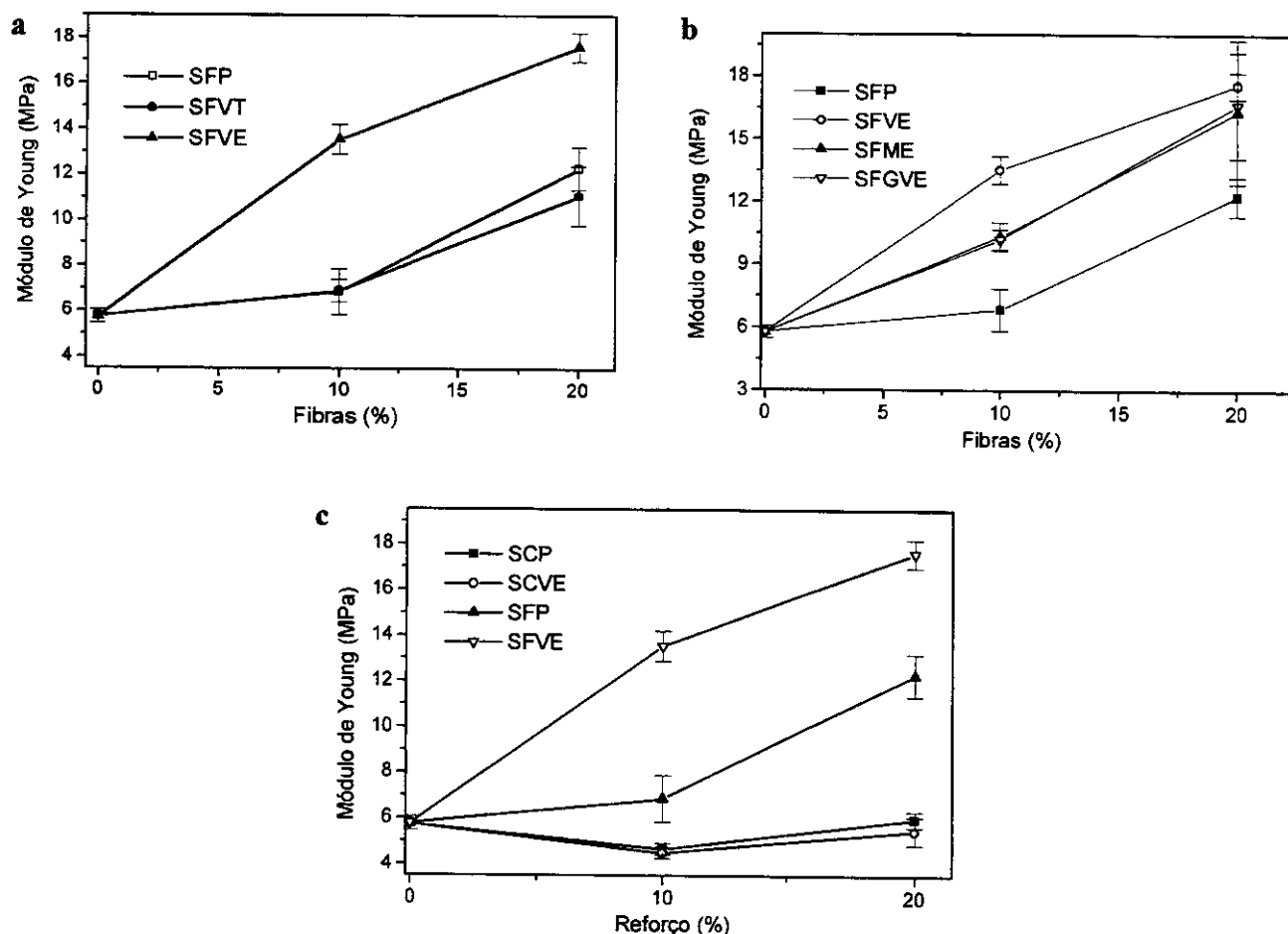


Figura 42. Módulo de Young para a matriz e os compósitos contendo 10 e 20 % de carga: a) efeito da variação do solvente na modificação das fibras, b) variação do silano e c) compósitos fibra/silicona e CM/silicona.

Observou-se para todos os compósitos contendo fibras de *Eucalyptus* um decréscimo no alongamento na ruptura dos compósitos em relação à matriz de silicone, Figura 43, o que pode ser explicado pelas restrições físicas impostas à matriz pela presença das fibras. Vale ressaltar que o alongamento da matriz de silicone utilizada é baixo, devido à massa molar relativamente reduzida dos polímeros de partida.

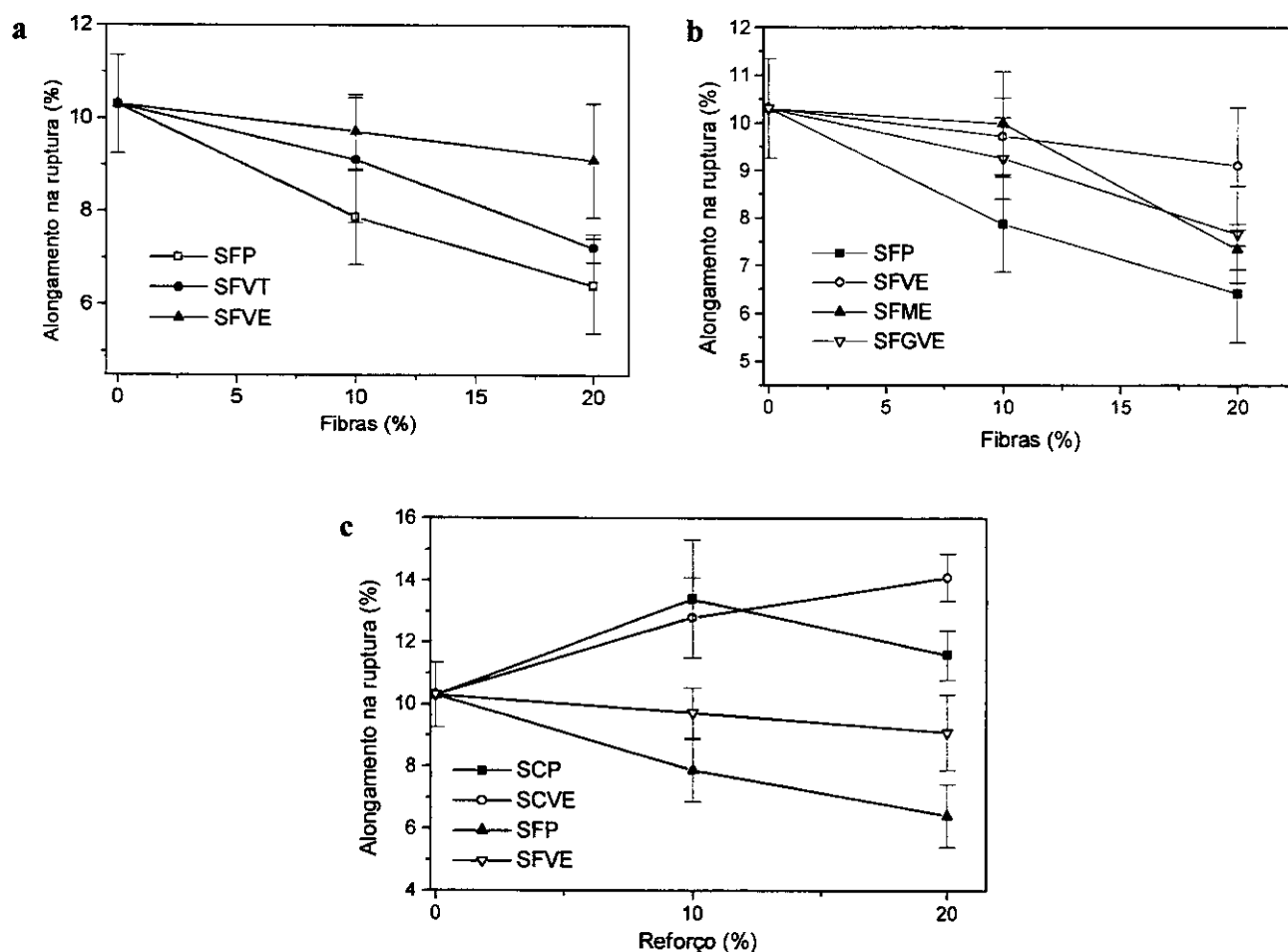


Figura 43. Alongamento na ruptura para a matriz e os compósitos contendo 10 e 20 % de carga: a) efeito da variação do solvente na modificação das fibras, b) variação do silano e c) compósitos fibra/silicona e CM/silicona.

No caso dos compósitos CM/silicona, observou-se valores de módulo de Young relativamente próximos ao da matriz de silicona pura, enquanto que o alongamento na ruptura apresentou valores superiores ao da matriz. Isto indica que, ao contrário do observado para os compósitos fibras/silicona, a CM não tornou o material mais rígido e quebradiço, mas manteve a elasticidade característica da matriz, com uma resistência à tração ligeiramente superior.

IV.3. Degradação térmica dos compósitos

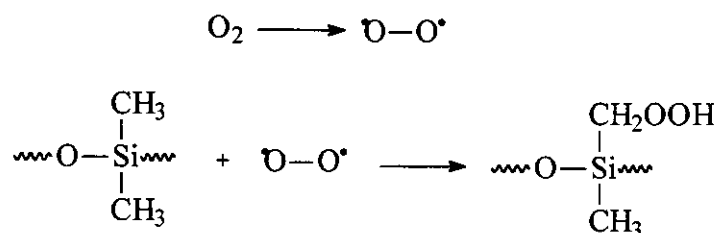
A degradação térmica da matriz de silicona e dos compósitos obtidos foi estudada sob atmosfera oxidante (ar sintético) e sob atmosfera inerte (argônio). No primeiro caso, as reações oxidantes na matriz de silicona ocorrem paralelamente às de degradação propriamente ditas, tornando o processo muito complexo. Além disso, a termo-oxidação das fibras também deve interferir neste processo. No caso da degradação sob atmosfera inerte, o processo ocorre apenas por efeito de temperatura, o que simplifica a análise do mesmo.

IV.3.1. Degradação térmica sob atmosfera oxidante (ar sintético)

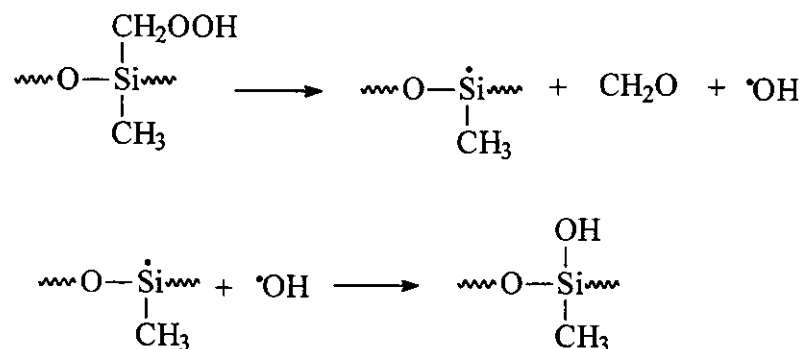
O processo termo-oxidativo de siliconas lineares se inicia por volta de 300 -350 °C. Segundo Thomas e col. [102], neste processo, ocorre predominantemente a oxidação dos grupos orgânicos laterais, com conseqüente reticulação das cadeias, aumentando a razão inorgânico/orgânico no material. Deste modo, a degradação termo-oxidativa do polímero diminui de forma acentuada sua solubilidade, devido à ocorrência de reticulação, através da formação de ligações Si-O-Si e Si-CH₂-CH₂-Si.

Clarson [42] afirma que na degradação de siliconas em atmosfera de oxigênio, o mecanismo é radicalar e todas as ligações são envolvidas, levando à formação de sílica como resíduo final. Os produtos voláteis da degradação termo-oxidativa do PDMS consistem basicamente de monóxido de carbono (25 %) e H₂O, mas também podem ser observados pequenas quantidades de dióxido de carbono (2 %), formaldeído (3,7 %), metanol e traços de ácido fórmico [103].

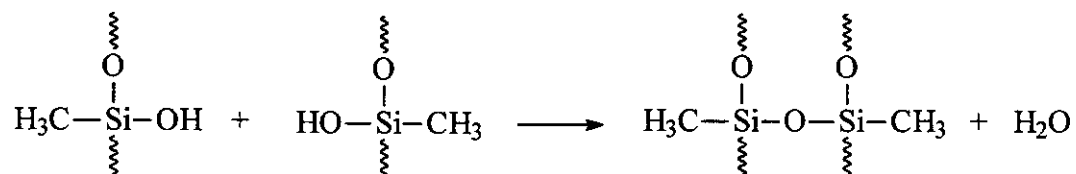
O mecanismo da degradação termo-oxidativa envolve provavelmente a quebra de ligações Si-C, e a formação de radicais peróxidos e hidroperóxidos como intermediários [103]. A seguir são apresentadas algumas reações que ocorrem durante o processo de degradação:



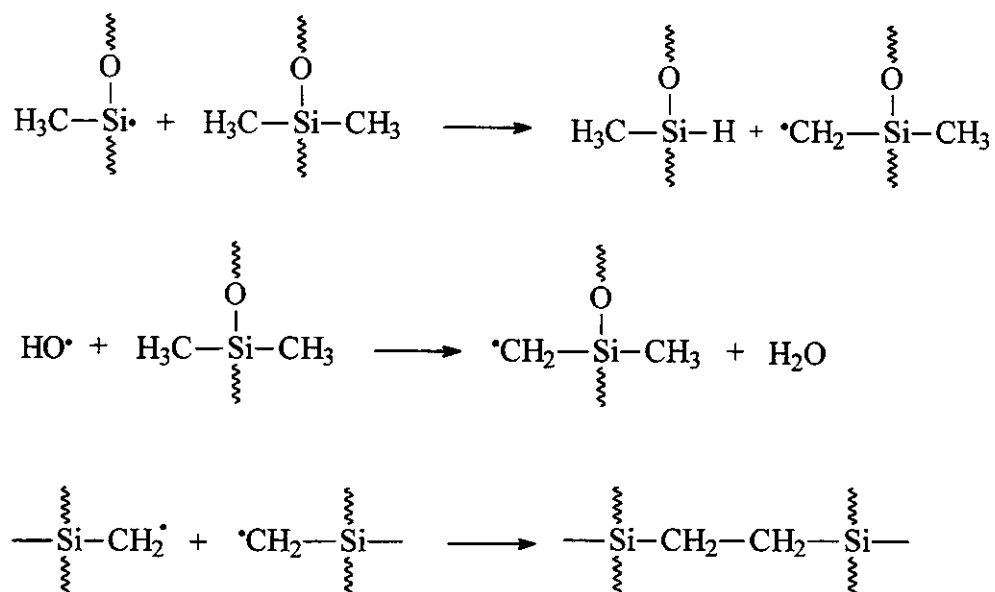
O hidroperóxido pode se decompor, levando à formação de formaldeído, e radicais hidroxil e silil, os quais se recombina formando grupos silanóis:



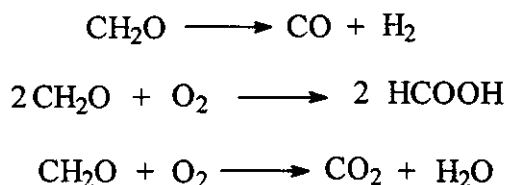
Os grupos silanóis sofrem reações de condensação levando à formação de siloxano, contribuindo assim para a reticulação do polímero, e liberando água como sub-produto:



Além disso, os radicais hidroxil e silil podem reagir com os grupos orgânicos laterais da silicona, levando à formação de outros radicais e também à reticulação, através de pontes de carbossilano:



A temperaturas maiores, o formaldeído pode se decompor, formando monóxido de carbono e hidrogênio, além de poder se combinar com o oxigênio, formando ácido fórmico e dióxido de carbono:



Estas reações predominam até 350 °C, pois acima desta temperatura também pode ocorrer a ruptura das ligações Si-O da cadeia principal da silicona.

Os compósitos SFP10, SFVT10, SFVE10 e SCP10 e a matriz de silicona foram analisados por termogravimetria sob atmosfera de ar sintético. As curvas de TG obtidas estão apresentadas na Figura 44.

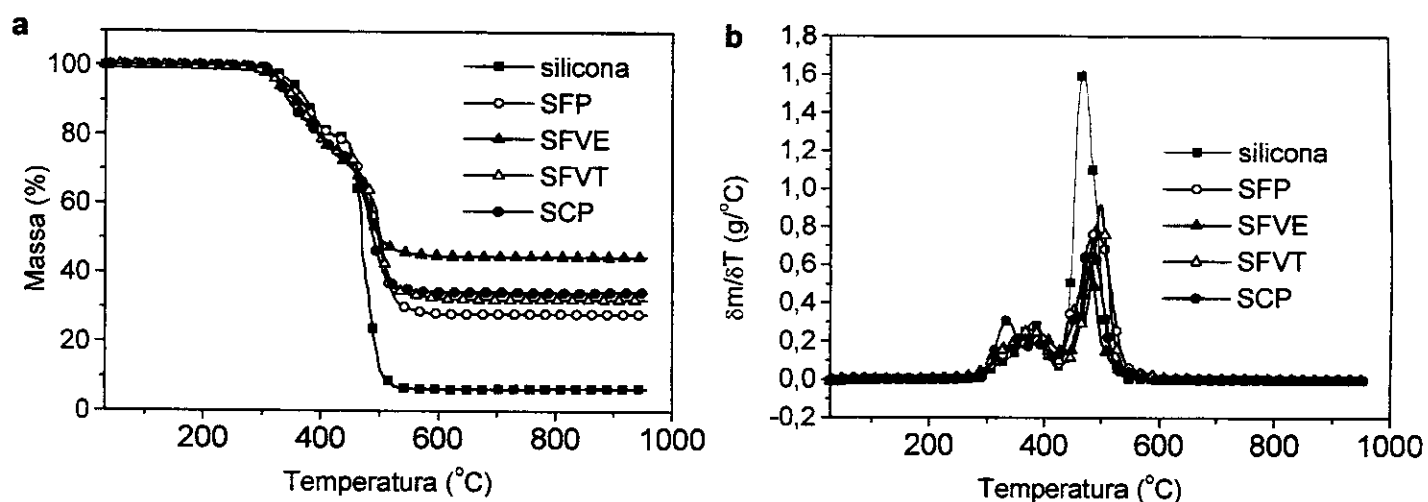


Figura 44. a) curvas de TG e b) curvas de DTG para a matriz de silicona e os compósitos SFP, SFVE, SFVT e SCP, sob atmosfera de ar sintético

As curvas de TG da matriz de silicona sob atmosfera oxidante evidenciaram duas etapas de degradação, com temperatura inicial de degradação em 300 e 430 °C, respectivamente, com 6,5 % de resíduos sólidos a 900 °C, constituídos de sílica.

Para os compósitos, o perfil da curva de degradação foi semelhante ao observado para a matriz de silicona pura, mas no entanto, a percentagem de resíduos no final do processo foi significativamente maior, variando de 28 a 45 %. Para os compósitos deve-se levar em consideração a degradação termo-oxidativa das fibras, concomitantemente à degradação da matriz de silicona. Na Figura 45 são apresentadas as curvas de TG e DTG para as fibras de *Eucalyptus* sob atmosfera oxidante.

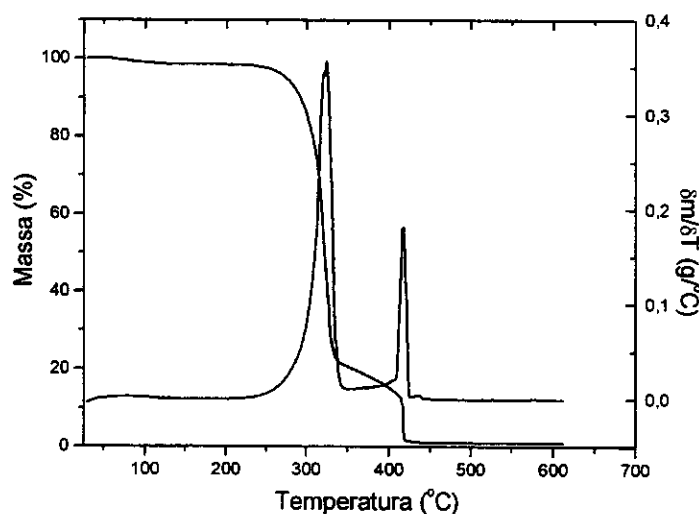


Figura 45. Curvas de TG e DTG para as fibras de *Eucalyptus*, sob atmosfera de ar sintético.

Conforme discutido anteriormente, a degradação das fibras produz carvão (carbono) como resíduo a 400 °C. Deste modo, a primeira etapa de degradação nos compósitos tem como contribuição principal a degradação das fibras. Pode-se sugerir, que sob atmosfera oxidante, os radicais orgânicos formados nesta etapa podem reagir com radicais gerados na matriz de sílica e/ou com seus produtos de degradação, contribuindo para o aumento do grau de reticulação da mesma, através de mecanismos semelhantes aos ilustrados acima. Isto pode levar a uma maior incorporação de carbono no material, levando à formação de oxicarbeto de silício, além da sílica, como produto final da decomposição. Além disso, a maior reticulação gerada pela reação com os radicais provenientes da degradação das fibras, minimiza a perda de segmentos de cadeias, o que contribui para o aumento na percentagem de resíduos sólidos. Além disso, para o compósito SFVE observou-se a maior percentagem de resíduo (45 %), o que pode ser explicado pela melhor distribuição das fibras na matriz, aumentando a área de contato entre matriz-fibras, maximizando assim a reação de combinação entre radicais da fibra e da matriz.

IV.3.2. Degradação térmica sob atmosfera inerte (pirólise)

A degradação térmica, sob atmosfera inerte da matriz de silicona e dos compósitos também foi estudada através de termogravimetria. Na Figura 46 encontram-se as curvas de TG, obtidas a 20 °C/min, e as curvas da derivada da massa em função da temperatura, DTG, para a matriz de silicona pura.

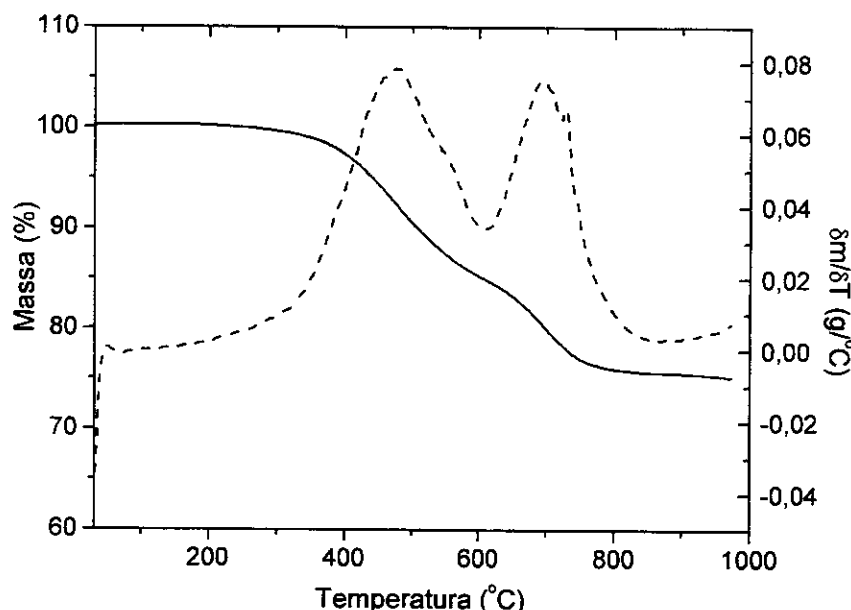


Figura 46. Curvas de TG e de DTG para a matriz de silicona.

Esta matriz apresentou uma boa estabilidade térmica, sendo observadas duas etapas distintas de degradação: a primeira com temperatura no máximo da velocidade de decomposição, $T_{\text{máx}}$, em ~ 475 °C; e a segunda, com $T_{\text{máx}}$ em ~ 696 °C, apresentando no final do processo, a 1000 °C, um resíduo de SiC_xO_y de ~ 75 % [104].

A degradação térmica de siliconas lineares, sob atmosfera inerte, é governada principalmente pelo mecanismo de termo-despolimerização [103], o qual tem início por volta de 350-400 °C. Este mecanismo é baseado na ocorrência de rearranjos inter e intra-cadeias, os quais têm como principais produtos oligômeros lineares e cíclicos, como D_3 e D_4 [102,104-105]. A caracterização destes produtos evidenciaram uma

composição química idêntica ao material inicial $(R_2SiO)_x$, provando conclusivamente que a degradação ocorre com a ruptura da ligação Si-O, e não nas ligações Si-C ou C-H. Além disso, não foram detectados metano e hidrogênio e nem quebras de ligações Si-C ou C-H, na ausência de espécies catalíticas e de O_2 [107].

Na Figura 47 são ilustrados para uma sílica linear, os rearranjos responsáveis pela despolimerização [106,103].

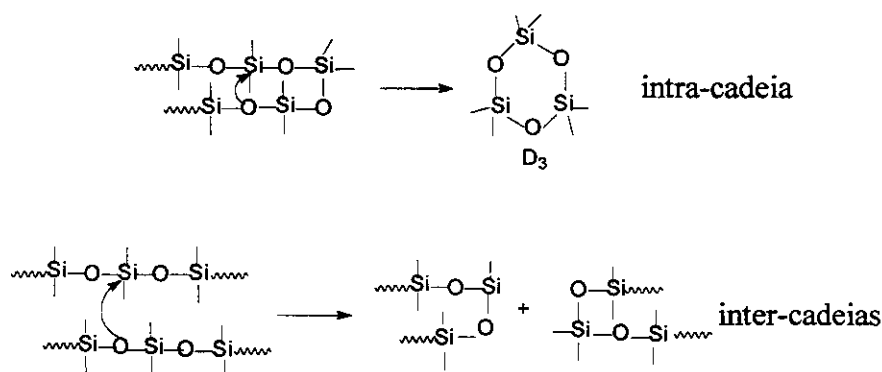


Figura 47. Mecanismo de termo-despolimerização proposto para sílicas lineares [106,103].

A energia de ativação, E_a , calculada para a despolimerização de sílicas lineares com finais de cadeias bloqueados com grupos $SiMe_3$ é de ~ 180 kJ/mol [102]. Este valor é pequeno se comparado com a E_a para a quebra da ligação C-C em polímeros orgânicos, que é geralmente próximo ao da energia de ligação C-C, 345,8 kJ/mol. Considerando que em sílicas, a ligação mais forte, Si-O (452,2 kJ/mol), estar envolvida no processo de despolimerização, e ainda que a E_a é menor que a metade deste valor, é razoável admitir que a despolimerização seja governada, principalmente, por considerações cinéticas. Na literatura é sugerido que os rearranjos das ligações Si-O ocorrem através de um estado de transição que de fato, diminui a barreira energética em relação àquela que seria necessária para a ruptura térmica direta da ligação. É possível que o átomo de silício utilize os orbitais 3d vazios para formar estados de transição energeticamente favoráveis [106].

Em siliconas contendo grupos terminais silanóis SiMe_2OH , observa-se uma aceleração no processo de despolimerização, o que tem sido explicado por ataques nucleofílicos de OH aos átomos de silício da cadeia principal [103,105]. Este processo é facilitado pela dinâmica da cadeia linear da silicona, consequência de sua alta flexibilidade.

Por outro lado, em siliconas reticuladas, podem ocorrer restrições na mobilidade de segmentos da cadeia, tornando rearranjos inter ou intra-moleculares, e mesmo os ataques de Si-OH à cadeia, mais difíceis de ocorrerem. Deste modo, há uma alteração no mecanismo de degradação, levando inclusive a uma maior quantidade de resíduo a 1000°C [104]. Mesmo assim, em redes de silicona similares à matriz empregada neste trabalho, a perda de massa na primeira etapa de degradação, com $T_{\text{máx}} 475^\circ\text{C}$, também pode ser atribuída a processos de despolimerização. A baixa funcionalidade do PDMS-Vi, que leva à presença de segmentos lineares relativamente longos entre os nós da rede, e a grande flexibilidade da cadeia ($T_g \sim -130^\circ\text{C}$), permitem a ocorrência destes rearranjos, apesar da existência dos pontos de reticulação no material, como sugerido na Figura 48. Ao contrário das siliconas lineares onde este processo é responsável por praticamente toda a degradação térmica, com rendimento cerâmico praticamente nulo, nesta rede este processo corresponde apenas a 15% da perda de massa, como observado anteriormente na Figura 46. Concomitantemente à perda de oligômeros voláteis, a degradação promove o aumento da densidade de reticulação do material.



Figura 48. Representação dos rearranjos inter e intra cadeias proposto para o primeiro estágio de degradação da matriz de silicona.

Na segunda etapa de degradação da matriz de silicona, a partir de 570 °C, o material se apresenta com mobilidade bem reduzida devido ao aumento da reticulação. Consequentemente, a degradação não é mais governada por fatores cinéticos, mas sim por fatores termodinâmicos, ou mais especificamente, por energia de ligação, como sugerido por Ikeda e col. [108]. A partir de 600 °C ocorrem principalmente reações de redistribuição envolvendo ligações Si-H/Si-O e/ou Si-C/Si-O, seguidas da mineralização do material. Este processo produz como resíduo principal o oxicarbeto de silício, $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ [109,110]. Na Figura 49 são apresentados os espectros de RMN ^{29}Si da matriz de silicona e do resíduo cerâmico após a pirólise a 1000 °C sob atmosfera de argônio.

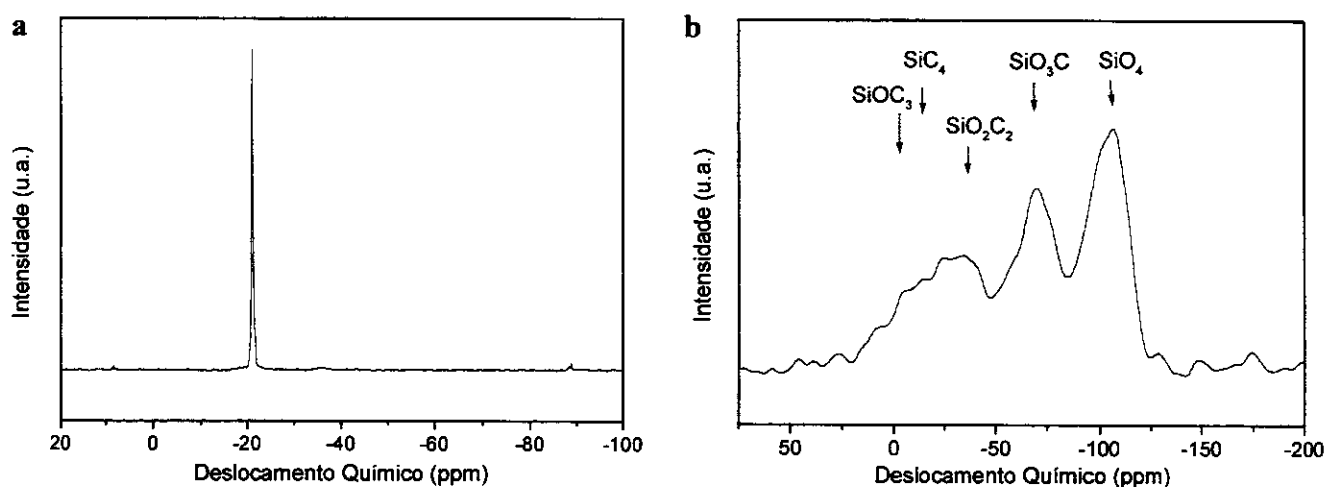


Figura 49. RMN ^{29}Si : a) da matriz de silicona e b) do resíduo da pirólise a 1000 °C sob atmosfera de argônio.

Para a matriz de silicona observou-se no espectro de RMN ^{29}Si um pico na região de -24 ppm, atribuído ao átomo de silício ligado a dois átomos de oxigênio e dois carbonos (SiO_2C_2). Após a pirólise, são observados para o resíduo cerâmico alguns picos na região de deslocamento químico de 0 a -110 ppm, associados à distribuição aleatória de sítios de Si presentes no oxicarbeto de silício, $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$, onde $0 \leq x \leq 4$, isto é, SiO_4 (-106 ppm), SiO_3C (-72 ppm), SiO_2C_2 (-32 ppm), SiC_4 (-16 ppm) e SiOC_3 (-5 ppm) [104,111]. No espectro do resíduo observou-se a predominância de picos associados aos sítios SiO_4 , SiO_3C , e em menor quantidade os sítios mais ricos em carbono [104].

Os compósitos fibras/silicona e CM/silicona foram submetidos à termogravimetria, sendo as curvas apresentadas na Figura 50.

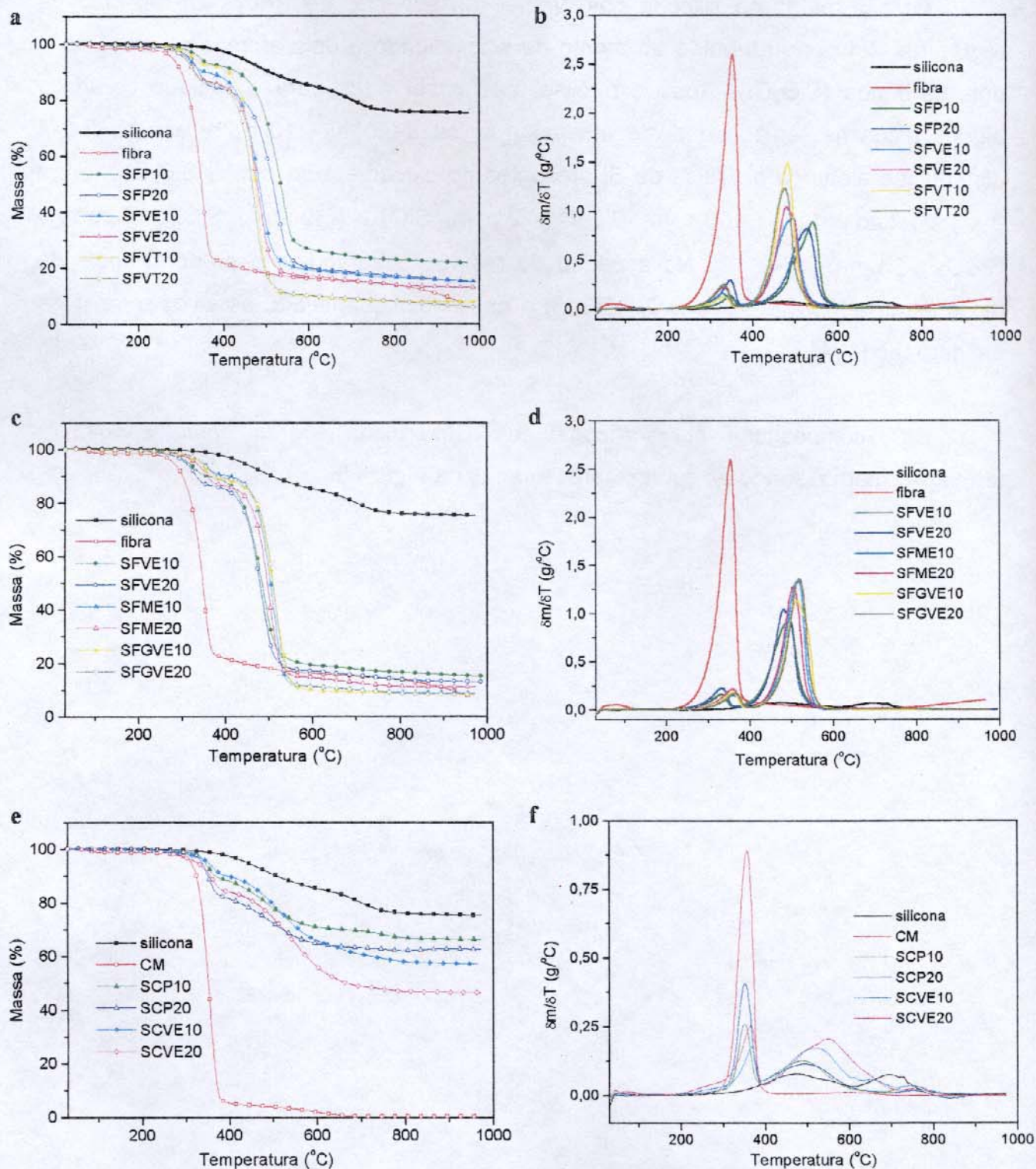


Figura 50. a), c) e e) curvas de TG; b), d) e f) curvas de DTG, para a matriz de silicona e os compósitos, sob atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Para os compósitos fibras/silicona foram observadas duas etapas de perda de massa, sendo o início da decomposição por volta de 300 °C, temperatura inferior à da matriz de silicone pura. A primeira foi associada à degradação das fibras de *Eucalyptus*, enquanto que a segunda, com T_{max} acima de 480 °C, foi atribuída à degradação da matriz de silicone. Uma observação importante a ressaltar é a não detecção da segunda etapa de degradação da matriz de silicone, em T_{máx} de ~ 696 °C, para todos os compósitos silicone/fibras. Além disso, a percentagem de resíduo cerâmico a 1000 °C apresentou-se significativamente menor nos compósitos que na matriz de silicone pura. As temperaturas no máximo da velocidade de decomposição para cada etapa e a percentagem de resíduos cerâmicos a 1000 °C estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Temperaturas no máximo das velocidades de degradação, em cada uma das etapas de decomposição observadas para os materiais e percentagem de resíduos a 1000 °C.

amostra	T₁ max (°C)	T₂ max (°C)	T₃ max (°C)	Resíduo 1000°C (%)
Silicona	--	475	696	75
Fibra	353	--	--	07
CM	358	--	--	0
SFP10	345	540	--	22
SFP20	345	528	--	15
SFVT10	333	483	--	08
SFVT20	332	476	--	06
SFVE10	330	493	--	15
SFVE20	331	482	--	13
SFME10	358	513	--	9
SFME20	357	502	--	11
SFGVE10	357	510	--	08
SFGVE20	364	518	--	08
SCP10	350	489	750	66
SCP20	352	505	748	62
SCVE10	368	518	750	57
SCVE20	364	547	748	46

T₁ max – degradação da fibra ou da CM

T₂ max – 1ª etapa de degradação da silicona

T₃ max – 2ª etapa de degradação da silicona

Os perfis das curvas de degradação dos compósitos silicona/fibras não apresentaram diferenças significativas em função da variação do solvente empregado na modificação das fibras, ou seja, em função da dispersão das fibras na matriz, e do silano empregado, Figuras 50a e c. Além disso, comparando-se os compósitos obtidos com a mesma percentagem de fibras, observou-se uma variação na quantidade de

resíduos a 1000 °C, o que pode ser explicado pela heterogeneidade na distribuição das fibras, podendo existir diferentes concentrações locais das mesmas.

Os compósitos sílica/CM também foram avaliados por termogravimetria e as curvas obtidas encontram-se na Figura 50e e f. Observou-se a velocidade máxima de degradação para a primeira etapa de perda de massa em ~ 370 °C, atribuída à degradação da celulose microcristalina, semelhante à observada para a degradação das fibras de celulose, nos compósitos fibras de celulose/sílica. No entanto, diferentemente do observado para estes últimos compósitos, as amostras CM/sílica apresentaram outras duas etapas de degradação, análogas às da observadas na matriz de sílica. O resíduo cerâmico a 1000 °C foi menor que o da matriz de sílica pura, mas superior aos obtidos para os compósitos fibras/sílica.

Segundo Matsuzawa e col.[112] durante a co-pirólise de uma mistura de dois materiais, cuja degradação de um não interfere na do outro, isto é, quando não existe interação entre eles, tem-se:

$$M_{\text{mis}}(T) = f_A M_A(T) + (1 - f_A) M_B(T) \quad (1)$$

Onde $M_A(T)$ e $M_B(T)$ são as massas dos materiais A e B puros, respectivamente, a uma dada temperatura T na curva; $M_{\text{mis}}(T)$ é a massa da mistura do material A (com fração em massa f_A) com B (com fração em massa $(1 - f_A)$) na temperatura T. Assim, a partir das curvas dos materiais puros, pode-se calcular a curva da mistura, quando não existe interação entre os componentes A e B.

Nas Figuras 51 e 52 encontram-se as curvas da matriz de sílica pura, das fibras de *Eucalyptus* e da celulose microcristalina, bem como dos compósitos SFP10, SFP20, SCP10 e SCP20. Nas Figuras encontram-se as curvas dos compósitos obtidas experimentalmente e as correspondentes calculadas a partir da eq (1), para misturas contendo 10 e 20 % de fibras e/ou CM, 90 e 80% de matriz, respectivamente.

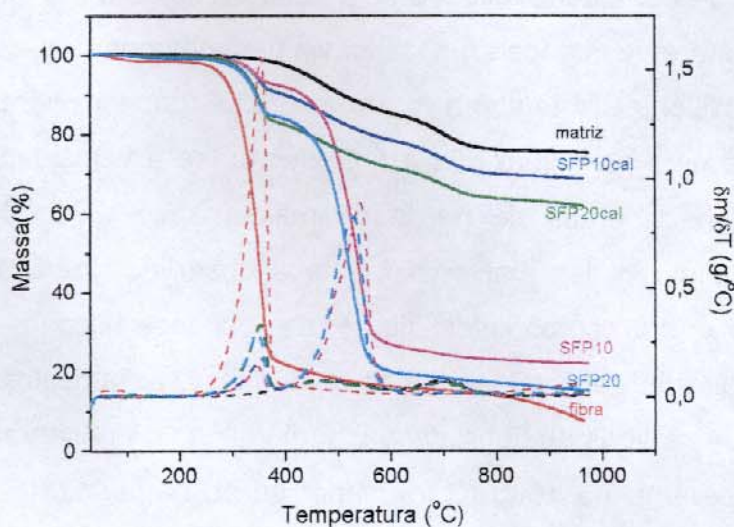


Figura 51. Curvas de TG e DTG para a matriz de silicona pura, fibras, e compósitos contendo 10 e 20 % de fibras, obtidas experimentalmente (SFP10 e SFP20), e calculados (SFP10cal e SFP20cal).

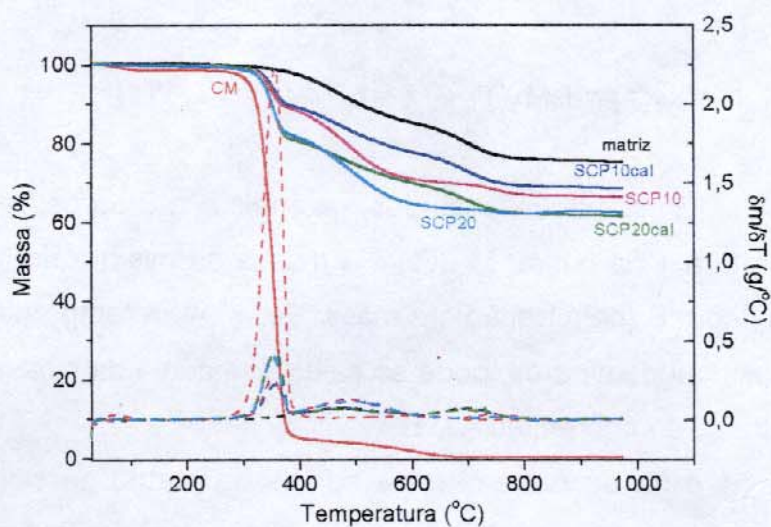


Figura 52. Curvas de TG e DTG para a matriz de silicona pura, CM, e compósitos contendo 10 e 20 % de CM, obtidas experimentalmente (SCP10 e SCP20), e calculados (SCP10cal e SCP20cal).

Nas curvas experimentais, as temperaturas onde ocorre velocidade máxima de decomposição ($T_{\text{máx}}$) para cada componente, e a percentagem de resíduos após cada etapa de decomposição não foram significativamente alteradas em relação às correspondentes curvas calculadas. Na Tabela 9 encontram-se estes valores para os componentes puros e para os compósitos contendo 10% de carga.

Tabela 9. Valores de $T_{\text{máx}}$, percentagem de resíduos (% res) e percentagem de perda de massa (% de perda) para os materiais.

Amostra	Degradação da carga			1ª etapa (silicona)			2ª etapa (silicona)		
	T_{max}	% res	% perda	T_{max}	% res	% perda	T_{max}	% res	% perda
Matriz	--	--	--	481	86	14	696	76	10
Fibra	353	22	78	--	--	--	--	--	--
CFP10cal	353	91	9	472	79	12	695	70	9
SFP10	345	93	7	541	26	67	--	--	--
CM	356	5	95	--	--	--	--	--	--
SCP10calc	358	90	10	478	77	12	695	69	8
SCP10	351	89	11	488	72	18	749	67	5

Na curva da amostra SCP10, Figura 50, pode-se notar que a degradação da celulose promoveu uma influência muito pequena na degradação da matriz de silicona, alterando muito pouco o perfil de decomposição desta no compósito, em relação à silicona pura. Por outro lado, a silicona não influenciou a degradação da celulose.

Na curva calculada da amostra SFP10cal, também foram observadas pequenas alterações na decomposição da silicona no compósito, em relação à silicona pura, de forma análoga ao observada para SCP10. Entretanto, comparando-se a curva obtida experimentalmente do compósito SFP10 com os dos componentes puros, observou-se um pequeno aumento na temperatura de decomposição das fibras no compósito, de ~8 °C. Após esta etapa, a percentagem de resíduos correspondeu praticamente à matriz de silicona, sugerindo que esta matriz não afetou a decomposição das fibras de *Eucalyptus*. A primeira etapa de degradação da matriz de silicona no compósito SFP10

ocorreu a 541 °C, maior que a observada para a matriz de silicona pura, mas a percentagem de resíduo após esta etapa foi de apenas 26,4 %. Além disso, ocorreu a supressão da segunda etapa de decomposição, mostrando nitidamente uma interferência dos produtos de decomposição das fibras na degradação da matriz de silicona. O mesmo comportamento foi observado para as amostras de compósitos contendo 20 % de carga.

Matsuzawa [112], estudando a degradação de misturas de PVC/celulose, observou a influência mútua dos componentes durante a co-pirólise, e sugeriu a não ocorrência de interação sólido-sólido, mas sim uma interação gás-sólido. No caso do compósito fibras de *Eucalyptus*/silicona, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que os produtos de degradação das fibras, que não são liberados na degradação da celulose pura, interferem na degradação da silicona. No caso dos compósitos CM/silicona, os produtos de degradação da CM influenciaram muito pouco o perfil de degradação da matriz.

Cinética de degradação

Uma vez que o comportamento térmico da matriz de silicona foi influenciado pela CM, e, principalmente pelas fibras, optou-se por estudar a cinética de degradação da matriz de silicona pura e desta matriz nos compósitos SFP, SFVE SFVT, SCP e SCVE, contendo 10 % de carga. A energia de ativação (E_a) dos processos de degradação da matriz foi determinada através de um método dinâmico, com curvas termogravimétricas obtidas em diferentes velocidades de aquecimento (2, 5, 10 e 20 °C/min), de acordo com o método de Ozawa [113]. Para efetuar os cálculos da E_a empregou-se valores de perda de massa, obtidos a partir de frações de decomposição ($1-\alpha$) do material,

onde : $\alpha = (M_o - M_t)/(M_o - M_f)$,
 M_o é a massa inicial,
 M_t é a massa numa temperatura T
 M_f é a massa final da amostra.

Neste método, gráficos do logaritmo da velocidade de aquecimento em função do recíproco da temperatura absoluta produzem linhas paralelas para cada valor de α . O coeficiente angular dessas curvas fornece a energia de ativação, de acordo com a equação (2):

$$\frac{\partial \log \beta}{\partial (1/T)} = -0,457 \frac{Ea}{R} \quad (2)$$

onde β = velocidade de aquecimento (K/min)
T = temperatura absoluta (K)
R = constante dos gases (8,314 J/Kmol)
Ea = energia de ativação (kJ/mol)

Na Figura 53 encontram-se as curvas de TG e DTG obtidas para a matriz de sílica pura em diferentes taxas de aquecimento.

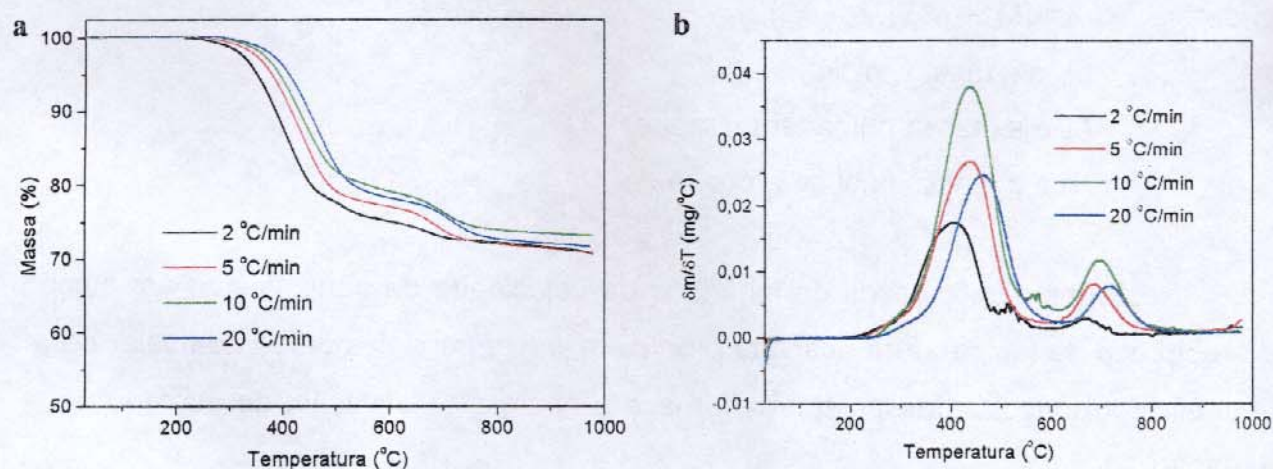


Figura 53. A) curvas de TG e b) curvas de DTG para a matriz de sílica a diferentes taxas de aquecimento, sob atmosfera de argônio.

Analisando-se as curvas da derivada da massa em função da temperatura para a matriz pura, pode-se observar que o valor de T_{max} aumentou com a variação da taxa de aquecimento. Para a primeira etapa de degradação os valores variaram em 407, 437, 439 e 463 °C, enquanto que na segunda etapa foram observados máximos em 667, 683, 697 e 714 °C, para taxas de 2, 5, 10 e 20 °C/min, respectivamente. Estas variações estão relacionadas com o fluxo de calor e da saída de voláteis nas amostras analisadas [114].

As Figuras 54 e 55 ilustram as curvas das frações de massa para a decomposição da matriz de sílica pura e dos compósitos, em função do recíproco da temperatura, e as correspondentes regressões lineares do logaritmo da velocidade de aquecimento em função do recíproco da temperatura, para várias frações de massa ($1-\alpha$), de 0,15 a 0,95, respectivamente.

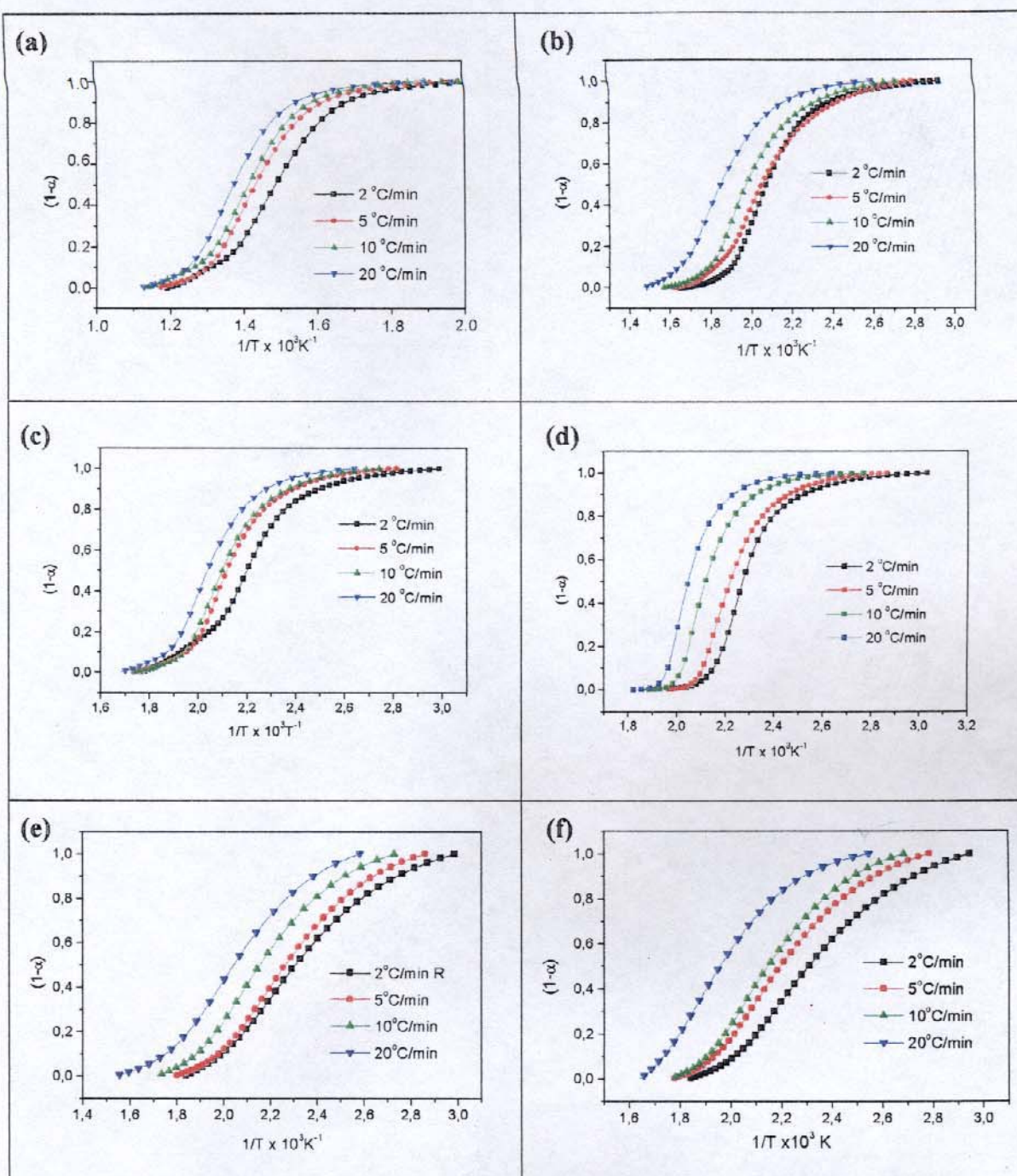


Figura 54. Frações de massa para a primeira etapa da degradação da matriz de silicóna em função do recíproco da temperatura para : (a) silicóna pura, (b) SFP10, (c) SFVT10, (d) SFVE10, (e) SCP10 e (f) SCVE10.

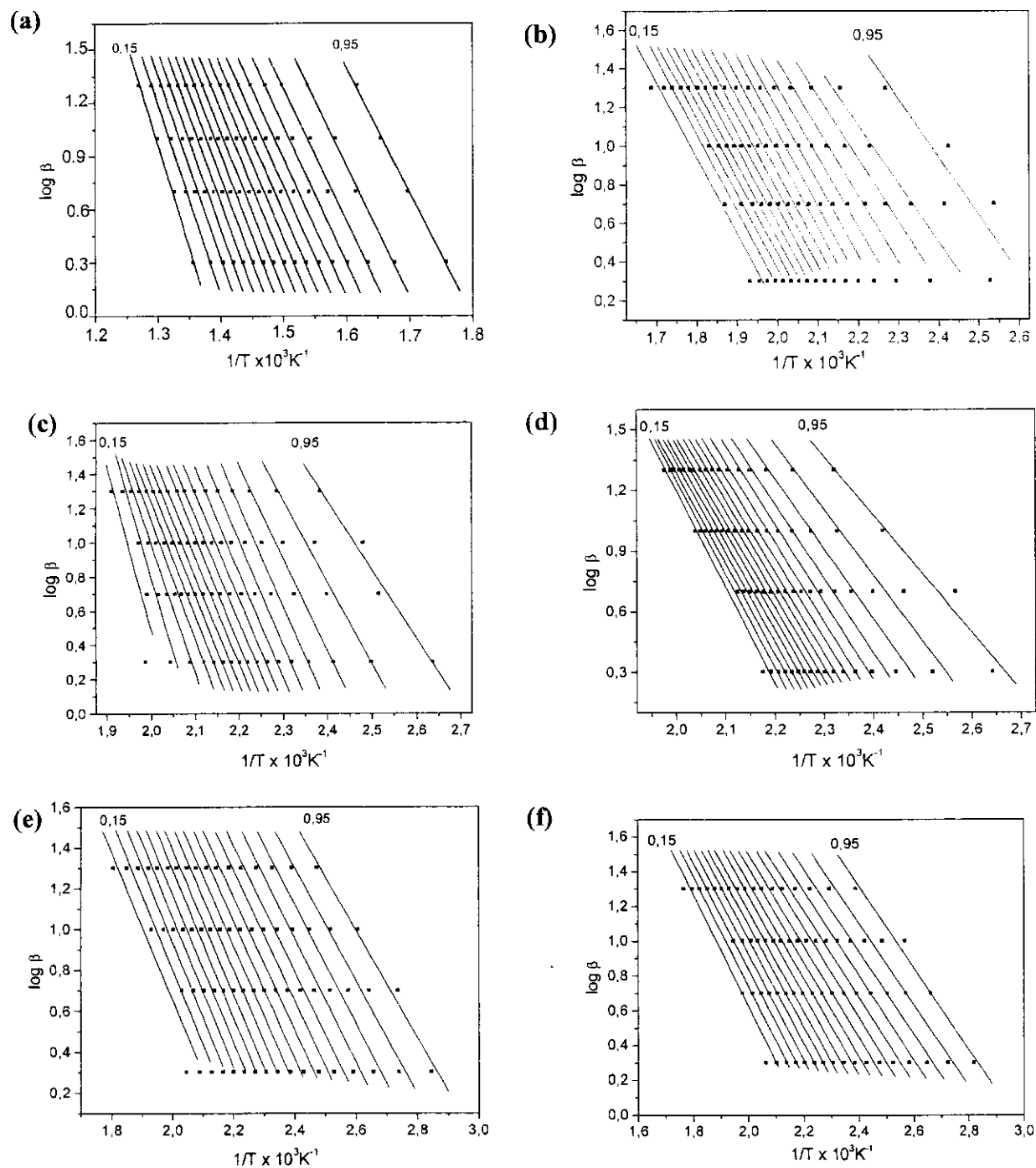


Figura 55. Regressões lineares do logaritmo da velocidade de aquecimento em função do recíproco da temperatura, para várias frações de massa $(1-\alpha)$, de 0,15 a 0,95, para a primeira etapa de degradação da matriz de sílica em : (a) sílica pura, (b) SFP10, (c) SFVT10, (d) SFVE10, (e) SCP10 e (f) SCVE10.

A partir destes gráficos, calculou-se a E_a para a degradação da matriz de sílica pura, e desta nos compósitos, sendo os dados obtidos apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Energias de ativação para a degradação térmica da rede de sílica na matriz e nos compósitos.

(1- α)	Energia de ativação (kJ/mol)							
	matriz		SFP	SFVE	SFVT	SCP	SCVE	PDMS
	1ª etapa	2ª etapa						
0,90	135 $\pm$ 1	221 $\pm$ 2	55 $\pm$ 1	59 $\pm$ 1	87 $\pm$ 1	51 $\pm$ 1	43 $\pm$ 1	143 $\pm$ 1
0,80	141 $\pm$ 1	228 $\pm$ 2	63 $\pm$ 2	67 $\pm$ 1	108 $\pm$ 1	55 $\pm$ 2	44 $\pm$ 1	163 $\pm$ 1
0,70	146 $\pm$ 1	251 $\pm$ 2	69 $\pm$ 1	72 $\pm$ 1	112 $\pm$ 1	58 $\pm$ 1	47 $\pm$ 1	189 $\pm$ 1
0,60	156 $\pm$ 1	275 $\pm$ 1	71 $\pm$ 1	74 $\pm$ 1	112 $\pm$ 1	62 $\pm$ 1	50 $\pm$ 1	209 $\pm$ 1
0,50	164 $\pm$ 1	281 $\pm$ 1	71 $\pm$ 1	76 $\pm$ 1	114 $\pm$ 1	64 $\pm$ 1	52 $\pm$ 1	226 $\pm$ 1
0,40	174 $\pm$ 1	282 $\pm$ 1	71 $\pm$ 1	78 $\pm$ 1	118 $\pm$ 1	67 $\pm$ 1	54 $\pm$ 1	225 $\pm$ 1
0,30	182 $\pm$ 1	275 $\pm$ 1	71 $\pm$ 1	81 $\pm$ 1	127 $\pm$ 1	67 $\pm$ 1	55 $\pm$ 1	213 $\pm$ 2
0,20	196 $\pm$ 1	253 $\pm$ 1	72 $\pm$ 1	85 $\pm$ 1	161 $\pm$ 2	67 $\pm$ 1	58 $\pm$ 1	198 $\pm$ 2
média	157 $\pm$ 32	259 $\pm$ 29	68 $\pm$ 6	74 $\pm$ 9	117 $\pm$ 23	61 $\pm$ 6	51 $\pm$ 6	192 $\pm$ 27

Observou-se para a primeira e segunda etapas de decomposição da matriz de sílica pura, valores médios de E_a de 157 e 259 kJ/mol, respectivamente, o que está de acordo com o mecanismo de degradação proposto para esta rede, no qual a primeira etapa do processo de despolimerização, é mais favorecida cineticamente que a segunda. O valor de E_a de 192 kJ/mol obtido experimentalmente para o PDMS linear também corrobora com o mecanismo de despolimerização sugerido para o primeiro estágio. Num estudo realizado em nosso grupo de pesquisa [102] envolvendo a conversão cerâmica de diferentes redes de sílica, incluindo a matriz aqui estudada, observou-se que a segunda etapa de degradação desta matriz possui E_a semelhante a uma rede de sílica com alto grau de reticulação, obtida a partir de estruturas cíclicas [64]. Isto indica que após a primeira etapa de decomposição, que possui menor E_a , é

gerado um material com maior densidade de reticulação, justificando o aumento da E_a para a segunda etapa do processo de degradação.

As diferenças entre os valores de E_a , principalmente entre SFP, SFVE, SCP e SCVE, encontram-se praticamente dentro do desvio padrão das medidas. Segundo Camino e col. [105] a entalpia de vaporização do ciclo D_3 , que é o produto mais abundante da degradação de PDMS, é de ~ 55 kJ/mol. Ele sugere que este pode ser considerado o limite inferior para a E_a aparente, que deve corresponder à difusão/evaporação dos produtos de degradação do PDMS. Assim, como os valores observados para estes três compósitos foram similares e próximos a 55 kJ/mol, pode sugerir que a presença das cargas causou uma diminuição na E_a para a degradação da sílica, e as possíveis diferenças entre os materiais ficou mascarada pela difusão/evaporação dos produtos.

Os resultados evidenciaram que na primeira etapa de degradação da matriz pura e desta nos compósitos, a energia de ativação aumentou com o decréscimo do valor de $(1-\alpha)$. Estes resultados são similares ao descrito por Çolak e col. [114], que utilizou o mesmo procedimento adotado neste trabalho para o estudo da cinética de degradação do poli(óxido de etileno), sendo esta dependência atribuída à própria característica de decomposição do polímero. Em outras palavras, este resultado evidenciou que segmentos termicamente mais lábeis da cadeia de sílica, ou da rede, se decompõem primeiro no processo de degradação, ou seja, são segmentos com menor energia de ativação. Para a segunda etapa de degradação da matriz e do PDMS, as variações nos valores de E_a apresentaram comportamentos similares até valores de $(1-\alpha)$ de 0,40 e 0,50, respectivamente.

Deste modo, através dos experimentos descritos foram encontrados valores de E_a menores para a degradação da matriz nos compósitos que para a matriz de sílica pura. No entanto, a degradação da matriz de sílica nos compósitos preparados com fibras é diferente daquela apresentada para os compósitos obtidos com CM. Pode-se dizer que a presença da CM e das fibras nos compósitos proporcionaram um aumento na velocidade de degradação da matriz, o que é evidenciado por um abaixamento na

Ea. Entretanto, nos compósitos fibras/silicona, a presença das fibras não influenciou apenas a cinética da degradação, já que o perfil de decomposição da matriz foi significativamente alterado nos compósitos em relação à silicona pura. Pode-se supor que durante a degradação das fibras são liberados voláteis que reagem com a matriz de silicona, acelerando e alterando o processo de decomposição, fazendo com que o material da matriz seja consumido praticamente na sua totalidade, não restando resíduo para a etapa de mineralização. Já a degradação da CM, acelerou o processo de decomposição, sem alterar de forma significativa o mecanismo de degradação, permitindo ainda a visualização das etapas de despolimerização, reticulação e também de mineralização da matriz de silicona. Efeito similar foi observado em alguns estudos, onde o processo de degradação térmica de polissiloxanos foi alterado pela presença de impurezas iônicas, as quais levaram à aceleração da ruptura das ligações Si-O e do processo de ciclização das cadeias [103].

V. CONCLUSÕES

O estudo da modificação da superfície de fibras de *Eucalyptus* e de celulose microcristalina com silanos, e a posterior introdução destas espécies como cargas em matriz de sílica, gerando compósitos fibras/silica e CM/silica, respectivamente, levou às seguintes conclusões:

- É de fundamental importância a seleção do solvente utilizado nas reações de modificação das fibras de *Eucalyptus*. A natureza do solvente exerceu forte influência na dispersão das fibras, e consequentemente na distribuição destas na matriz de sílica. Por sua vez, a distribuição das fibras na matriz influenciou as propriedades dos compósitos. No caso, o solvente etanol se mostrou mais eficiente que o THF na dispersão das fibras, durante a etapa de modificação.

- Compósitos de fibras de *Eucalyptus*/sílica, obtidos com fibras modificadas com silanos, apresentaram melhor adesão na interface fibra-matriz, que os compósitos obtidos com fibras sem tratamento, independente da natureza do silano empregado (VS, MS ou GSVS), uma vez que em todos os casos ocorre a formação de ligações covalentes entre a fibra modificada e a matriz de sílica.

- O estudo da degradação térmica sob atmosfera inerte dos compósitos, evidenciou que a celulose microcristalina e as fibras de *Eucalyptus* aceleraram a degradação da matriz de sílica, diminuindo a E_a da decomposição desta.

- Os compósitos CM/silica apresentaram praticamente o mesmo comportamento da matriz de sílica pura, frente ao módulo de Young e à resistência à tração. Entretanto, apresentaram uma tendência a um aumento no alongamento na ruptura em relação à matriz. No caso dos compósitos fibras/silica observou-se um aumento significativo na resistência à tração, de até 151 %, bem como um aumento no módulo de Young de até 203 %. Para estes, observou-se uma tendência à diminuição do alongamento na ruptura em relação à matriz de sílica pura.

Deste modo, pode-se considerar as fibras de *Eucalyptus* como um reforço, embora de baixo desempenho, e a CM como uma carga com predominância de características inertes.

Conclui-se então que as fibras de *Eucalyptus* apresentaram potencial para serem utilizadas como reforço, em compósitos de sílica destinados a aplicações não estruturais, que necessitem suportar cargas relativamente baixas.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1] Matthews, F. L., Rawlings, R. D. in "Composite materials: Engineering and Science", Chapman & Hall, London, cap 1, 1 (1994).
- 2] Gerstle, F. P. J. in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G., Menges, G. (Eds), John Wiley & Sons, Inc, New York, vol 3, 776 (1989).
- 3] Bledzki, A. K., Gassan, J., *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1999).
- 4] Michell, A. J., Wills, D., *Appita*, **31**, 347 (1978).
- 5] Campbell, M. D., Coutts, R. S. P., Michell, A. J., Wills, D., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **19**, 596 (1980).
- 6] Semsarzadeh, M. A., *Plast. Eng.*, **41**, 47 (1985).
- 7] Allan, G. G., Neogi, A. N., *J. Adhes.*, **3**, 13 (1971).
- 8] Gatenholm, P., Bertilsson, H., Mathiasson, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 197 (1993).
- 9] Felix, J., Gatenholm, P., Schreiber, H. P.; *J. App. Polym. Sci.*, **51**, 285 (1994).
- 10] Ishak, Z. A. M., Aminullah, A., Ismail, H., Rozman, H. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 2189 (1998).
- 11] Glasser, W. G., Taib, R., Jain, R. K., Kander, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1329 (1999).
- 12] Hill, C. A. S., Khalil, H. P. S. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1322 (2000).
- 13] Curvelo, A. A. S., de Carvalho, A. J. F., Agnelli, J. A. M., *Carbohydr. Polym.*, **45**, 183 (2001).
- 14] Rials, T. G., Wolcott, M. P., Nassar, J. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 546 (2001).
- 15] Redondo, S. U. A., Gonçalves, M. C., Yoshida, I. V. P., *J. Appl. Polym. Sci.* (aceito).
- 16] Hon, D. N. S., Shiraishi, N. in "Wood and Cellulosic Chemistry", Marcel Dekker Inc., New York, cap 1, 3 (1991).
- 17] Roberts, J. C. in "The chemistry of paper", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1996).
- 18] Hon, D. N. S., Shiraishi, N. in "Wood and Cellulosic Chemistry", Marcel Dekker Inc., New York, cap 2, 59 (1991).

-
- 19] Daniel, J. R. in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G., Menges, G. (Eds), John Wiley & Sons, Inc, New York, vol 3, 90 (1989).
- 20] D'Almeida, M. L. O. in "Celulose E Papel, Tecnologia da Fabricação da Pasta Celulósica", vol 1, 2^a ed., São Paulo, cap. III, 43 (1988).
- 21] Kolseth, P., De Ruvo, A. in "Paper. Structure and Properties", Bristow, J. A., Kolseth, P. (ed), Marcel Deckker, INC, New York, 1st ed, cap1, 3 (1986).
- 22] Hon, D. N. S., Shiraishi, N. in "Wood and Cellulosic Chemistry", Marcel Dekker Inc., New York, cap 8, 331 (1991).
- 23] Iannace, S., Ali, R. Nicolais, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1084 (2001).
- 24] Matias, M. C., de La Orden, M. U., Sanchez, C. G., Urreaga, J. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 256 (2000)
- 25] Rozman, H. D., Tan, K. W., Kumar, R. N., Abubakar, A., Ishak, Z. A. M., Ismail, H., *Eur. Polym. J.*, **36**, 1483 (2000).
- 26] Saha, A. K., Das, S., Basak, R. K., Bhatta, D., Mitra, B. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 495 (2000).
- 27] Gonzalez, A. V., Cervantes-Uc, J. M., Olayo, R., Herrera-Franco, P. J., *Comp.: Part B*, **30**, 321 (1999).
- 28] George, J., Bhagawan, S. S., Probhakaran, N., Thomas, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 843 (1995).
- 29] Hornsby, P. R., Hinrichsen, E., Tarverdi, K., *J. Mat. Sci.*, **32**, 1009 (1997).
- 30] Wang, Y., Chan, H. C., Lai, S. M., Shen, H. F., *Int. Polym. Proc.*, **16**, 100 (2001).
- 31] Hassan, M. L., Nada, A. M. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2018 (2001).
- 32] Bateman, S. A., Wu, D. Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 3178 (2001).
- 33] Bledzki, A. K., Reihmane, S., Gassan, J., *Polym. Plast Technol. Eng.*, **37**, 451 (1998).
- 34] Briggs, D., Rance, D. G., Briscoe, B. J. in "Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reaction & Application of Polymers", Allen, G. Bevington, J. (eds), Oxford, Pergamon Press, vol 2, cap 23, 707 (1989).
- 35] Fengel, D., Wegener, G. in "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter (ed), Berlin, vol1, cap 4, 66 (1984).

-
- 36] Botaro, V. R., Gandini, A.; *Cellulose*, **5**, 65 (1998).
- 37] Amash, A., Zugenmaier, P.; *Polymer*, **41**, 1589 (2000).
- 38] Shukla, S. R., Athalye, A. R.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 279 (1994).
- 39] Bledzki, A. K., Reihmane, S., Gassan, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1329 (1996).
- 40] Zafeiropoulos, N. E., Williams, D. R., Baillie, C. A., Mattheus, F. L.; *Comp. Part A: Appl. Sci. Manufac.*, **33**, 1083 (2002).
- 41] Plueddmann, E. P. "Silane Coupling Agents", Plenum Press, New York, 2 ed, cap 2, 31 (1991).
- 42] Thomas, D. R., in "Siloxane Polymers", Clarson, S. J., Semlyers, J. A. (ed), PTR Pretence Hall INC, New Jersey, cap 12, 567 (1993).
- 43] Wambua, P., Ivens, J., Verpoest, I.; *Comp. Sci. Technol.*, **63**, 1259 (2003).
- 44] Marsh, G.; *Mat. Today*, **6**, 36 (2003).
- 45] Maldas, D., Kokta, B. V.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1443 (1991).
- 46] Rana, A. K., Mandal, A., Mitra, B. C., Jacobson, R., Rowell, R., Banerjee, A. N.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 699 (1998).
- 47] Low, I., Schmidt, P., Lane, J. McGrath, M.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 2191 (1994).
- 48] Hagstrand, P. O., Oksman, K.; *Polym. Comp.*, **22**, 568 (2001).
- 49] Canche, E. G., Rodriguez, L. J., Cauich, C. J. I., Mendizabal, E., Puig, J. E., Herrera-Franco, P. J.; *Comp. Part A – Appl. Sci. Manufac.*, **33**, 539 (2002).
- 50] Chiellini, E., Cinelli, P., Fernandes, E. G., Kenawy, E. R. S., Lazzeri, A.; *Biomacromol.*, **2**, 806 (2001).
- 51] Luo, S., Netravali, A. N.; *J. Adhes. Sci. Technol.*, **15**, 423 (2001).
- 52] Cantero, G., Arbelaiz, A., Llano-Ponte, R., Mondragon, I.; *Comp. Sci. Technol.*, **63**, 1247 (2003).
- 53] Canché-Escamilla, G., Rodriguez-Laviada, J., Cauich-Cupul, J. I., Mendizábal, E., Puig, J. E., Herrera-Franco, P. J.; *Comp. Part A: Appl. Sci. Manufac.*, **33**, 539 (2002).
- 54] Cochrane, H., Lin, C. S.; *Rubber Chemistry and Technology*, **66**, 48 (1993).
- 55] Osman, M. A., Atallah, A., Müller, M., Suter, U. W.; *Polymer*, **42**, 6545 (2001).
- 56] Clarson, S. J., Mark, J. E. in "Siloxane Polymers", Clarson, S. J., Semlyers, J. A. (ed), PTR Pretence Hall INC, New Jersey, cap 13, 616 (1993).
- 57] Gu, Q. G., Zhou, Q. L.; *Eur. Polym. J.*, **34**, 1727 (1998).

- 58] Weyenberg, D. R., Lanes, T. H. in "Silicon Based Polymer Science, A Comprehensive Resource", cap.42, J. M. Ziegler, F. W. Fordon (eds), Adv. Chem. Ser., 224, Am. Chem. Soc., Washington, DC, (1990).
- 59] Mark, J. E. in "Silicon Based Polymer Science, A Comprehensive Resource", cap.2, J. M. Ziegler, F. W. Fordon (eds), Adv. Chem. Ser., 224, Am. Chem. Soc., Washington, DC, (1990).
- 60] Bramdrup, J., Immergut, E. H. (eds), "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, New York, 2^a ed., p.III-165 (1975).
- 61] Dvornic, P. R., Lenz, W. R.; *Macromolecules*, **25**, 3769 (1992).
- 62] Hardman, B., Torkelson, A.; in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G., Menges, G. (Eds), John Wiley & Sons, Inc, New York, vol 15, 204 (1989).
- 63] Cush, R. J. ; *Plastics and Rubber International*, **9**, 14 (1984).
- 64] Redondo, S. U. A., Radovanovic, E., Torriani, I. L., Yoshida, I. V. P.; *Polymer*, **42**, 1319 (2001).
- 65] Chalk, A. J., Harrod, J. F. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 16 (1965).
- 66] Ojima, I. in "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", Patai, S. , Rappoport. Z. (eds); John Wiley & Sons, INC, New York, part2, cap21, 1289 (1989).
- 67] Assumpção, R. M. V., Morita, T., in "Manual de soluções, reagentes e solventes – padronização – preparação – purificação", editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo (1968).
- 68] Trejo-O'Reilly, J. A., Cavaille, J. Y., Gandini, A.; *Cellulose*, **4**, 305 (1997).
- 69] Schurz, J., *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 481 (1999).
- 70] Edge, S., Steele, D. F., Chen, A., Tobyn, M. J., Staniforth, J. N., *Int. J. Pharmaceutics*, **200**, 67 (2000).
- 71] Kasapis, S., *Food Hydrocolloids*, **13**, 543 (1999).
- 72] Nunes, R. C. R., Mano, E. B, *Polym. Comp.*, **16**, 421 (1995).
- 73] Fengel, D., Ludwing, M., *Papier*, **45**, 45 (1991).
- 74] Rao, C. N. R. in "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", Academic Press, New York, cap VIII, 381, (1963).

- 75] Bellamy, J. L. ; "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", John Wiley & Sons, INC, New York, 1^a ed., (1954).
- 76] Cordero, T., Rodriguez-Maroto, J. M., Rodriguez-Mirasol, J., Rodrigues, J. J., *Thermochim. Acta*, **164**, 135 (1990).
- 77] Statheropoulos, M., Liodakis, S., Tzamitzis, N., Pappa, A., Kyriakou, S., *J. Anal. and Appl. Pyrol.*, **43**, 115 (1997).
- 78] Sefain, M. Z., El-Kaluoubi, S. F., Shukry, N., *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1569 (1985).
- 79] Savage, G. in "Carbon-Carbon Composites", Chapman & Hall, London, 1st ed, cap2, 37 (1993).
- 80] Sefain, M. Z., Nagieb, Z. A., El-Walkil, N. A., Naoun, M. M., *Thermochim. Acta.*, **191**, 21 (1991).
- 81] Hatakeyama, T., Nakamura, K., Hatakeyama, H.; *Thermochim. Acta*, **352-353**, 233 (2000).
- 82] Redondo, S.U.A., Radovanovic, E., Gonçalves, M.C., Yoshida, I. V. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2573 (2002).
- 83] Bassindale, A. R., Taylor, P. G. in "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", Patai, S. , Rappoport. Z. (eds); John Wiley & Sons, INC, New York, part2, cap14, 893 (1989).
- 84] Goodhew, P. J., Humphrys, F. J., in "Electron Microscopy and Analysis", Taylor & Francis, cap 5, 106 (1988).
- 85] Valadez-Gonzalez, A., Cervantes-Uc, J. M., Olayo, R., Herrera-Franco, P. J., *Composites: Part B*, **30**, 321 (1999).
- 86] Doris, G. M., Gray, D. G., *Cell. Chem. Tecnhol.*, **12**, 721 (1978).
- 87] Koubaa, A., Riedl, B., Koran, Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 545 (1996).
- 88] Feipeng, P. L., Rials, T. G., *Langmuir*, **14**, 536 (1998).
- 89] Belgagem, M. N., Czeremuskin, G., Sapieha, S., Gandini, A.; *Cellulose*, **2**, 145 (1995).
- 90] Bulchholz, V., Adler, P., Backer, M., Holle, W., Simon, A., Wegner, G., *Langmuir*, **13**, 3206 (1997).
- 91] Roualdes, S., Berjoan, R., Durand, J., *J. Sep. Purif. Technol.*, **25**, 391 (2001).

- 92] Abdelmouleh, M., Boufi, S., Salah, A., Belgacem, M. N., Gandini, A., *Langmuir*, **18**, 3203 (2002).
- 93] Helbert, W., Cavaillé, J. Y., Dufresne, A., *Polym. Comp.*, **17**, 604 (1996).
- 94] Boisset, C., Chanzy, H., Schulein, M., Henrissat, B., *Cellulose*, **4**, 7 (1997).
- 95] Albano, C., Gonzalez, J., Ichazo, M., Kaiser, D.; *Polym. Degrad. Stab.*, **66**, 179 (1999).
- 96] Marcovich, n. e., Reboredo, M. M., Aranguren, M. I., *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 119 (1996).
- 97] Pothan, L. A., Oommen, Z., Thomas, S., *Comp. Sci. Technol.*, **63**, 283 (2003).
- 98] Díez-Gutiérrez S., Rodríguez-Pérez, M. A.; De Saja, J. A., Velasco, J. I., *Polym.*, **40**, 5345 (1999).
- 99] Chazeau, L., Cavaillé, J. Y., Canova, G., Dendievel, R., Bouterin, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1797 (1999).
- 100] Herrera-Franco, P. J., Aguilar-Veja, M. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 197 (1997).
- 101] Joseph, K, Thomas, S., Pavithran, C., *Polym.*, **37**, 5139 (1996).
- 102] Thomas, T. H., Kendrick, T. C.; *J. Polym. Sci, Part A-2*, **7**, 537 (1969).
- 103] Dvornic, P. R., Lenz, R. W. in "High Temperature Siloxane Elastomers", Huthig & Wepf Basel (ed), New York, cap II, 25 (1990).
- 104] Schiavon, M. A., Redondo, S. U. A., Pina, S. R. O., Yoshida, I. V. P., *J. Non-Cryst. Solids*, **304**, 92 (2002).
- 105] Dvornic, P. R., Lenz, R. W. ; *Polymer*, **24**, 763 (1983).
- 106] Camino, G., Lomakin, S. M., Lageard, M., *Polymer.*, **43**, 2011 (2002).
- 107] Grassie, N., Macfarlane, I. G., *Eur. Polym. J.*, **14**, 875 (1978).
- 108] Ikeda, M., Nakamura, T., Nagase, Y., Ikeda, K., Sekine, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2595 (1981).
- 109] Radovanovic, E., Gozzi, M. F., Gonçalves, M. C., Yoshida, I. V. P., *J. Non-Cryst. Solids*, **248**, 37 (1999).
- 110] Li, D., Huang, S. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1979 (1992).
- 111] Belot, V., Corriu, R. J. P., Leclercq, D., Mutin, P. H., Vioux, A.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 603 (1992).
- 112] Matsuzawa, Y.; Ayabe, M., Nishino, J., *Polym. Degrad. Sta.*, **71**, 935 (2001).

-
- 113] Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **38**, 1881 (1965).
- 114] Çolak, N., Akgün, A., *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **38**, 647 (1999).