



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros  
Brasil

Darabas Rzatki, Felipe; Mariz de Oliveira Barra, Guilherme  
Efeito da Modificação de Superfície de Fibras nas Propriedades Mecânicas de Compósitos a Base de  
Poli (Tereftalato de Butileno) Reforçado por Fibras Naturais Inorgânicas  
Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 24, núm. 3, -, 2014, pp. 344-350  
Associação Brasileira de Polímeros  
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47031155010>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica  
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# Efeito da Modificação de Superfície de Fibras nas Propriedades Mecânicas de Compósitos a Base de Poli (Tereftalato de Butileno) Reforçado por Fibras Naturais Inorgânicas

Felipe Darabas Rzatki, Guilherme Mariz de Oliveira Barra

*Laboratório de Materiais – LABMAT, Departamento de Engenharia Mecânica – EMC, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC*

**Resumo:** O presente trabalho visa investigar a viabilidade de utilização de fibras naturais de sílica amorfa (FNSA) como agente de reforço em polímeros de engenharia, assim como avaliar o seu potencial como alternativa às fibras de vidro curtas em aplicações industriais. Diferentes modificações na química de superfície dessas fibras foram avaliadas buscando melhorar a adesão na interface entre fibras e matriz, e consequentemente, melhorar as propriedades mecânicas do compósito. As modificações superficiais das FNSA foram realizadas através de agentes de acoplamento do tipo silano, providos com funções orgânicas distintas. O PBT foi selecionado como matriz devido a sua conhecida facilidade de processamento, mesmo após a incorporação de grandes quantidades de aditivos. A modificação das FNSA foi avaliada a partir da análise termogravimétrica acoplada à espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. A resistência mecânica e fratura dos compósitos foi investigada por ensaios de tração e microscopia eletrônica de varredura. Finalmente, obtiveram-se compósitos com fibras modificadas com resistência à tração 40% superior ao material base puro.

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

## Effect from Surface Modification on Fibers on the Mechanical Properties of Composites of Poly (Butylene Terephthalate) Reinforced with Inorganic Natural Fibers

**Abstract:** This work aims to investigate the viability of natural amorphous silicate short fibers (FNSA) as reinforcing agent of thermoplastic engineering polymers, and their possible use as an alternative to short glass fibers in industrial applications. Different surface modifications were performed in order to improve interface adhesion between the matrix and FNSA, and consequently improve mechanical properties. The surface treatments of FNSA were applied with silane coupling agents provided with different organofunctional groups. PBT was chosen as matrix due to its easy manufacturing process even after incorporation of large quantities of additives. The surface chemistry after modification was evaluated through thermogravimetric analyses coupled to a Fourier transformed infrared spectroscopy equipment. Mechanical resistance and composite fracture were investigated through tensile tests and image analyses by scanning electron microscopy. Finally, the tensile strength of modified fibers reinforced PBT was 40% higher than neat PBT.

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

### Introdução

Seguindo a tendência global pela busca de produtos e processos sustentáveis, indústrias têm investido na pesquisa e desenvolvimento de novas matérias-primas naturais para serem utilizadas como cargas de reforço em matrizes poliméricas destinadas às aplicações de engenharia. As fibras naturais de sílica amorfa (FNSA) inserem-se neste contexto sob todos os pontos de vista, seja econômico ou técnico, uma vez que aliam boa processabilidade, estabilidade termoquímica, baixa toxicidade e capacidade de reforço em matrizes poliméricas, bem como serem extraídas de uma fonte renovável e abundante em território nacional. Estas fibras são provenientes de rochas sedimentares, ricas

em sílica amorfa a qual é biogenicamente precipitada, denominadas espongilitos. Diferentemente de outras fibras naturais, as FNSA possuem morfologia, propriedades mecânicas e químicas similares às fibras de vidro curtas, elevando o seu potencial como alternativa para aplicações industriais<sup>[1-3]</sup>. Trabalhos realizados por Saliba Junior et al.<sup>[2]</sup>, Barra et al.<sup>[3]</sup> e Martins et al.<sup>[4]</sup> comprovaram a eficácia das FNSA como agentes de reforço elevando a resistência à tração de matrizes de poliuretano e epóxi, respectivamente. Por sua vez, Segatelli et al.<sup>[5]</sup> utilizaram as FNSA como agente de reforço em matriz de poliamida 6 tenacificada por borracha de etileno-propileno-dieno, obtendo como

resultado o aumento do módulo elástico sem comprometer a tenacidade da blenda.

Segundo Dibenedetto<sup>[6]</sup>, o mecanismo de reforço mecânico promovido por fibras e demais cargas depende da estabilidade da região interfacial entre matriz polimérica e a superfície da carga. Esta estabilidade é função da magnitude da adesão entre a fase dispersa e a matriz. Entretanto, dado a baixa afinidade existente entre materiais inorgânicos e materiais orgânicos, a interface entre matrizes poliméricas (orgânicas) e as FNSA (inorgânica) apresenta forças de adesão inadequadas<sup>[7,8]</sup>. Tratamentos de superfície em fibras ou incorporação de agentes de acoplamento em matrizes poliméricas são técnicas comumente empregadas para elevar as forças de adesão interfacial e consequentemente o desempenho do compósito. Dentre estas técnicas, o tratamento de cargas inorgânicas com agentes silanos ganhou destaque devido a elevada estabilidade das ligações siloxano (Si-O-R) que podem ser formadas entre reforços inorgânicos e a matriz polimérica<sup>[6-8]</sup>.

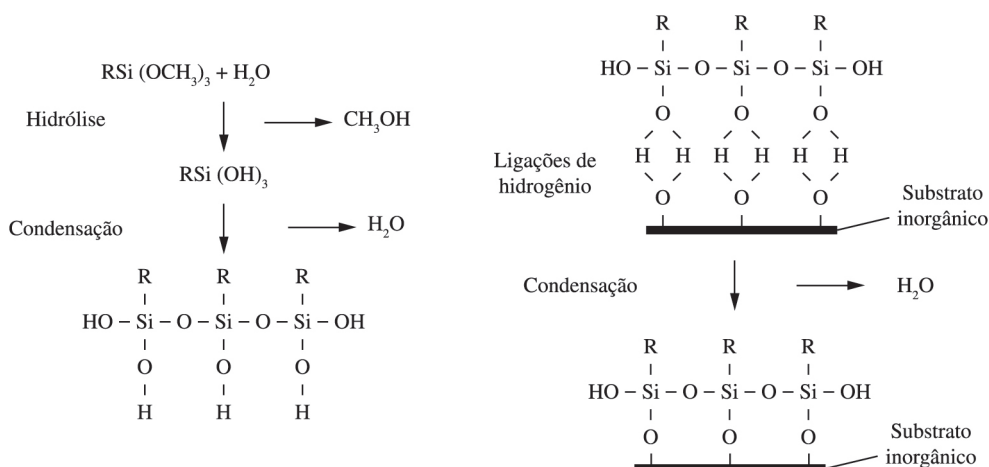
Os silanos são compostos químicos que apresentam fórmula geral  $Y(CH_2)_nSiX_3$ , em que, X é um grupo hidrolisável, normalmente do tipo alcóxi, e Y é um grupo organofuncional (amina, epóxi, vinil, entre outros). Os grupos alcóxi hidrolisam na presença de água formando grupos silanóis reativos, os quais possibilitam a formação de ligações primárias com grupos hidroxila (H-O-R) presentes em superfícies inorgânicas, conforme apresentado na Figura 1. A presença do grupo organofuncional adequado na superfície da carga inorgânica pode induzir um aumento na afinidade química, elevando a adesão com determinadas matrizes poliméricas<sup>[8,9]</sup>.

Segatelli et al.<sup>[10]</sup> e Silva et al.<sup>[9]</sup> modificaram as FNSA com o agente vinil-trimethoxi silano (VTMS) e as utilizaram como agente de reforço em polipropileno e borrachas de silicone, enquanto Pizzitola<sup>[11,12]</sup> modificou as FNSA com 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) e as utilizou como agente de reforço em polipropileno modificado com anidrido maleico. Como resultado, os autores obtiveram um aumento no desempenho mecânico

em relação ao compósito sem tratamento nas fibras. Contudo, os valores de resistência à tração observados em termoplásticos como o PP<sup>[11,12]</sup> e a PA6<sup>[5]</sup> reforçados pelas FNSA ainda estão aquém dos valores observados em compósitos comerciais reforçados com a mesma concentração fibras de vidro curtas. Os compósitos de PP e PA6 com 20% de FNSA apresentaram tensão de ruptura de 42 e 70 MPa, respectivamente, enquanto que compósitos comerciais de PP com 20% de fibra de vidro curta (Gapex®, grade RPP20EU10NA) e PA6 com 15% de fibra de vidro (Technyl®, grade C216400V15) apresentam tensão de ruptura de 68 Mpa e 120 Mpa, respectivamente.

Laura et al.<sup>[13]</sup> avaliaram o efeito da química de superfície de fibras de vidro no comportamento mecânico de compósitos a base de poliamida 6 tenacificada por borracha de etileno-propileno e reforçada por fibras de vidro curtas. A química de superfície das fibras de vidro foi alterada através da modificação de superfície com agentes silanos providos de diferentes funções orgânicas. Compósitos com fibras modificadas com funções anidrido e hidrocarbonetos apresentaram, respectivamente, resistência a ruptura de 80,5 e 53,4 MPa, ou seja uma variação de 63%.

Assim como Laura et al.<sup>[13]</sup>, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do tratamento das FNSA com diferentes agentes silanos no módulo elástico e resistência à tração de compósitos com matriz de termoplásticos de engenharia. O poli (tereftalato de butileno) (PBT) foi selecionado devido à ausência de trabalhos entre FNSA e esta matriz. Adicionalmente a cadeia de PBT apresenta grupos funcionais diferentes do PA6, o que pode levar a interações entre silanos e matriz diferentes das observadas por Laura et al.<sup>[13]</sup>. Visando uma elevada afinidade química com a matriz de PBT foram pré-selecionados para este estudo silanos constituídos de radicais orgânicos epóxi, amino ou amino-co-oligômero (oligosiloxano). O grupo epóxi é reativo, podendo formar ligações covalentes com os grupos OH presentes nas terminações de cadeias do PBT. O silano com radicais amino é capaz de formar ligações de hidrogênio



**Figura 1.** Mecanismos de formação de ligações primárias entre silanos e subsequentemente entre oligômero de silanos e substrato inorgânico. R representa um radical orgânico.

com os grupos éster presentes no PBT. Por sua vez o oligosiloxano, além de possuir radicais amino, apresenta maior tamanho de cadeia o que pode proporcionar um maior emaranhamento molecular (adesão mecânica) com a matriz de PBT.

A modificação das FNSA com os diferentes silanos foi avaliada a partir das técnicas termogravimetria e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. A resistência mecânica e fratura dos compósitos foi investigada por ensaios de tração e microscopia eletrônica de varredura.

## Experimental

### Materiais

As fibras naturais de sílica amorfa (Silexil®) foram fornecidas gentilmente pela Cerâmica São Caetano S/A. Foi utilizado como matriz de PBT o grade Ultradur® B4520 fornecido pela BASF. Um compósito a base de PBT reforçado com fibras de vidro comercial grade CELANEX® 3300 fornecido pela TICONA foi utilizado como referência para propriedades mecânicas. Agentes de acoplamento do tipo silano (Dynasytan®) dotados de radicais orgânicos epóxi, amino ou amino-co-oligômero (oligosiloxano) foram fornecidos gentilmente pela Evonik Degusa.

### Modificação superficial das fibras silexil®

A modificação das FNSA com os agentes silanos foi realizada através do método em solução. Primeiramente 0,5% em volume de silano foi dissolvido em uma solução aquosa de álcool etílico absoluto (90%), a qual foi denominada solução base. Uma solução aquosa de hidróxido de sódio ( $1\text{mol.L}^{-1}$ ) é adicionada na solução base até a mesma apresentar pH 10. Em seguida, 30g de FNSA foram dispersos em 195ml de solução e mantidos sob agitação por 3 h. Então, as fibras foram separadas através de filtragem, lavadas com álcool etílico e secas em estufa com circulação natural de ar a 60 °C por 24 h<sup>[13,14]</sup>.

Após modificação, as FNSA foram avaliadas em um analisador térmico simultâneo (Modelo Júpiter F3 – NETZSCH) acoplado a um espectrômetro de infravermelho (Modelo Tensor 27 – BRUKER). Os ensaios termogravimétricos (TG) foram realizados com taxa de aquecimento de 20 °C/min até 900 °C e atmosfera de N<sub>2</sub>, enquanto o espectrômetro de infravermelho analisa em tempo real os gases gerados. Esta metodologia foi adaptada da metodologia descrita por Mueller et al.<sup>[15]</sup>, onde a presença de compostos orgânicos na superfície de sílicas foi identificada a partir do monitoramento da liberação de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) durante os ensaios termogravimétricos. Neste trabalho, a liberação de CO<sub>2</sub> para as fibras com e sem tratamento foi identificada a partir do monitoramento da intensidade da banda do espectro de infravermelho com número de onda em 2357 cm<sup>-1</sup>. Todos os ensaios foram realizados em amostras com massa inicial de aproximadamente 100 mg.

### Preparação do compósito

Primeiramente, o polímero e as fibras foram secos em estufa com circulação natural de ar a 120 e 240 °C, respectivamente, por 4 horas, a fim de prevenir a

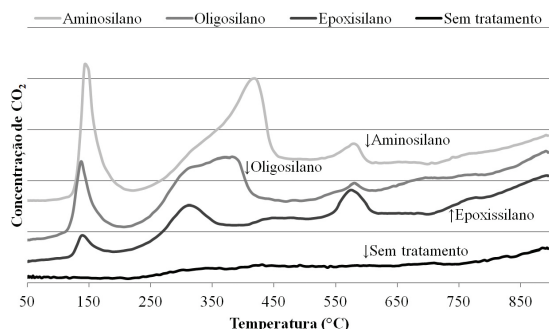
degradação da matriz por hidrólise e formação de defeitos na interface fibra/matriz. Compósitos com concentrações de FNSA de 10 a 32% em volume de FNSA foram preparados em um misturador interno, modelo HAAKE QC, com rotores do tipo ROLLER e volume útil da câmara de mistura de 69 cm<sup>3</sup>. Foram adotados parâmetros de processo tal que: utilização de 70% do volume útil da câmara de mistura; velocidade angular de 50 RPM; temperatura de 230 °C; e tempo de mistura de 10 min. Os compósitos obtidos foram triturados em moinho do tipo facas SEIBT, e depois foram novamente secos em estufa a 120 °C por 4 horas. A etapa de moldagem foi realizada em uma máquina injetora Arburg 320S 150-500 utilizando molde para corpos de prova do tipo ensaios de tração. Os parâmetros de injeção utilizados foram temperatura de injeção 250 °C, temperatura de molde em 60 °C, força de fechamento de molde de 40 ton e 1400 bar de pressão de injeção. Além das amostras supracitadas, o compósito a base de PBT reforçado com fibras de vidro curtas (CELANEX® 3300 cedido pela TICONA) foi moldado como amostra de referência.

### Caracterização mecânica

Os compósitos injetados foram submetidos a ensaios de tração realizados em uma máquina universal de ensaios (modelo DL2000 – EMIC) com velocidade de ensaio de 50 mm/min. A amostragem foi de cinco corpos de prova para cada condição. Após ensaio de tração, foram realizadas análises de imagem na região da fratura dos compósitos via microscópio eletrônico de varredura (Modelo JSM 6390LV – JEOL) instalado no LCME - UFSC (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica).

## Resultados e Discussões

A análise termogravimétrica acoplada ao espectrômetro de infravermelho revelou a presença de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) nos gases gerados ao longo do ciclo térmico das amostras de FNSA tratadas com silanos (Figura 2). Nestas amostras, as bandas de CO<sub>2</sub> podem ser observadas em baixa (142 °C) média (entre 300 e 450 °C) e alta (570 °C) temperatura. Segundo Young e Notestein<sup>[16]</sup> a liberação de CO<sub>2</sub> em baixa temperatura pode ser atribuída aos grupos funcionais polares como as aminas (presentes no aminosilano e oligosilano) ou até mesmo, em menor intensidade, por éteres (presente no epoxisilano). A liberação de CO<sub>2</sub> em média temperatura pode estar associada à degradação de cadeias orgânicas, enquanto a liberação em alta temperatura pode ser relacionada à queima de carbono pirolítico, resultante da degradação em média temperatura<sup>[17]</sup>. Por sua vez, a amostra de FNSA sem tratamento não apresentou liberação de CO<sub>2</sub>. Desta forma, a presença de grupos funcionais e cadeias orgânicas, inexistentes nas FNSA sem tratamento, indicam que o tratamento com silanos efetivamente modificou a superfície das FNSA. Não foi possível quantificar a variação de massa associada à degradação da parte orgânica dos silanos, uma vez que, simultaneamente à liberação de CO<sub>2</sub>, ocorreu à liberação de vapor de água proveniente de reações de desidroxilação, muito comuns em sílicas<sup>[8,15]</sup>.

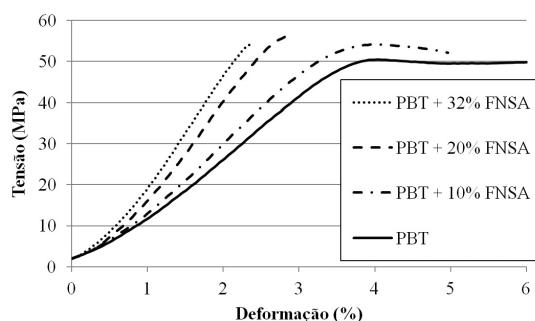


**Figura 2.** Variação da concentração de  $\text{CO}_2$  em função da temperatura nos gases gerados ao longo do ensaio termogravimétrico das amostras FNSA sem tratamento e após tratamento com aminosilanos, oligosilanos e epoxissilanos.

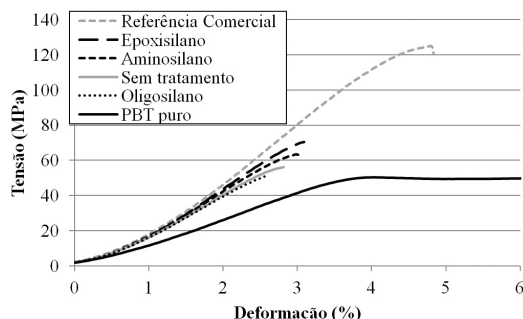
A Figura 3 apresenta as curvas tensão versus deformação de PBT puro e PBT com diferentes concentrações de FNSA com e sem tratamento de superfície. Os valores médios de tensão de ruptura, módulo elástico e deformação estão sumarizados na Tabela 1. A incorporação das FNSA restringiu drasticamente a deformação da matriz de PBT, a qual apresentou alongamento de 126%. Com 10% em volume de FNSA, foi observada uma deformação plástica de apenas 1% (aproximadamente), sendo que as amostras com 20 e 32% em volume de FNSA não apresentaram deformação plástica significativa. Por sua vez, o módulo elástico do compósito passou de 1,6 GPa, observado para o polímero puro, a 2,9 GPa para o compósito reforçado com 32% de FNSA. Estes efeitos de fragilização e aumento do módulo elástico do compósito estão de acordo com o comportamento esperado para materiais compósitos reforçados por aditivos fibrosos<sup>[8]</sup>. Entretanto, a incorporação das FNSA sem tratamento não apresentou ganho significativo no limite de resistência à tração do compósito em toda a faixa de concentrações de fibras estudada.

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

Os compósitos reforçados com fibras sem tratamento e com tratamento apresentaram deformação predominantemente elástica. Entretanto, alterações significativas na tensão de ruptura foram observadas para estes materiais. As modificações com aminosilanos e epoxissilanos elevaram a tensão de ruptura dos compósitos de 56,4 MPa, observado na amostra sem tratamento, para 62,9 e 70,2 MPa, respectivamente. Por outro lado, a modificação das fibras com oligosilanos reduziu a tensão de ruptura do compósito para 51,3MPa, valor similar ao observado para o PBT puro. Segundo Dibenedetto<sup>[6]</sup> a tensão de ruptura de um compósito pode ser diretamente



(a)



(b)

**Figura 3.** Curvas tensão deformação de compósitos a base de PBT (a) reforçados por diferentes concentrações de FNSA sem tratamento e (b) reforçados por 20% FNSA tratadas com epoxissilanos, aminosilanos e oligosilanos. Uma amostra comercial de PBT reforçado com fibras de vidro e PBT puro são utilizadas como referência.

relacionada às forças de adesão presentes na interface entre matriz polimérica e reforço fibroso. Desta forma, pode-se atribuir uma ordem crescente às forças de adesão entre matriz e fibras em função dos diferentes tratamentos aplicados tal que: oligosilano < sem tratamento < aminosilano < epoxissilano. Como resultado, pode-se concluir que a baixa eficiência observada na transmissão de esforços entre matriz polimérica e fibras sem tratamento ocorreu devido às baixas forças de adesão entre matriz polimérica e fibra<sup>[7,8,18]</sup>.

Em relação aos compósitos reforçados com fibras modificadas, o módulo elástico e a deformação seguiram a mesma tendência crescente em função do tratamento realizado nas fibras, e consequentemente, das forças de adesão na interface fibra/matriz. O aumento do módulo elástico do compósito pode ser atribuído à maior eficiência na transferência de tensão entre fibras e matriz. Por sua vez, a correlação observada entre deformação e força de adesão interfacial é um indicativo de que a fratura dos compósitos avaliados inicia com o rompimento da interface fibra/matriz.

O compósito comercial de referência apresentou tensão de ruptura de 124,7 MPa, 4,8% de deformação e 3,5 GPa de módulo elástico, valores 77, 50 e 29%, respectivamente, superiores aos encontrados no compósito reforçado por FNSA tratados com epoxissilano. Uma vez que os compósitos em questão foram reforçados por fibras com razão de aspecto e composições diferentes (fibra de vidro e FNSA, respectivamente) não se pode

atribuir a maior eficiência de reforço do material de referência diretamente aos esforços de adesão existentes na interface matriz/fibras. Uma maior compreensão à respeito a eficiência de reforço para as FNSA quando comparada ao compósito de referência pode ser obtido através da análise das fraturas provenientes dos ensaios de tração.

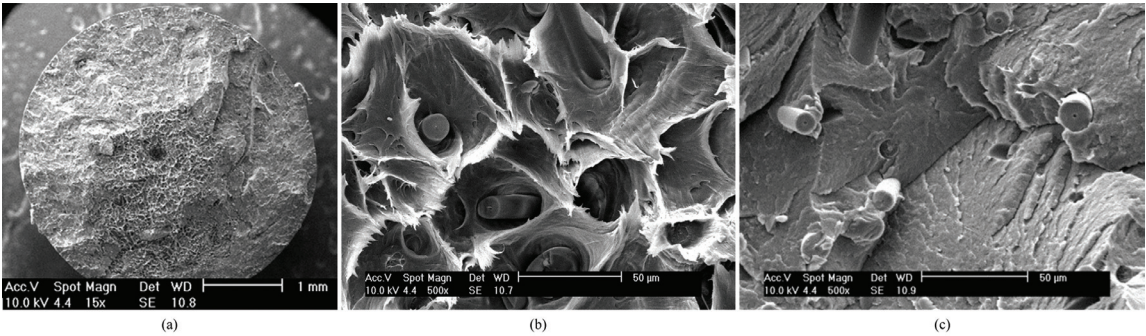
A fratura do compósito contendo 10% em volume de fibras sem tratamento apresentou duas regiões de fratura distintas, as quais podem ser diferenciadas pela presença ou ausência de deformação plástica na matriz polimérica em volta das fibras (Figura 4a). A deformação plástica observada em volta das fibras (Figura 4b) apresenta características de descolamento entre fibra e matriz como: i) Ausência de resíduos na superfície das fibras; ii) Linhas de deformação da matriz na direção radial às fibras; iii) Deformação da matriz divergindo da fibra. O descolamento entre fibra e matriz é comumente observado quando as forças de adesão entre fibras e matriz são fracas. Por sua vez, a ausência de deformação plástica nas demais regiões (Figura 4c) indica comportamento de fratura frágil com a clivagem da matriz polimérica. Observando a Figura 4a não é possível identificar um ponto de início de fratura ou linhas de propagação de trinca. Desta forma, a topografia planar observada na região de fratura frágil indica que a falha ocorreu de forma indesejável com a propagação rápida de trincas. Neste contexto pode-se propor que a falha do compósito iniciou com o descolamento das fibras dando origem ao surgimento de vazios, os quais acabam por fragilizar o compósito<sup>[8,19]</sup>.

Com o aumento da concentração das FNSA de 10 para 20% a topografia da fratura passou de planar para irregular (Figura 5a). Esta topografia indica que a fratura do compósito ocorreu através do colapso de inúmeras trincas. Para obter esta topografia, as fibras atuaram impedindo ou atenuando a propagação de trincas. Desta forma, a interface fibra/matriz falhou após a clivagem da matriz, o que leva ao arrancamento (*pull out*) das fibras, conforme observado na Figura 5c<sup>[19]</sup>. Regiões apresentando características de descolamento de fibras (Figura 5b) também foram observadas, entretanto, com deformação plástica inferior à observada na amostra reforçada com 10% em volume de FNSA. Ambos os comportamentos podem ser atribuídos à maior concentração de fibras, a qual proporciona uma distribuição de esforços mais homogênea ao longo da secção transversal e limita a deformação da matriz polimérica. Segundo Rabelo<sup>[7]</sup>, o descolamento da interface fibra/matriz ocorre preferencialmente em fibras alinhadas perpendicularmente ao eixo da tensão aplicada. Sendo assim a fratura do compósito iniciou com o descolamento das fibras alinhadas perpendicularmente ao eixo longitudinal do corpo de prova, enquanto que as fibras alinhadas paralelamente ao eixo longitudinal do corpo de prova atenuaram a propagação de trincas até o limite de resistência da interface não ser atingido. Este mecanismo de falha se repete para todas as amostras com 20% em volume de FNSA independentemente do tratamento de superfície. Desta forma, pode-se afirmar que mesmo

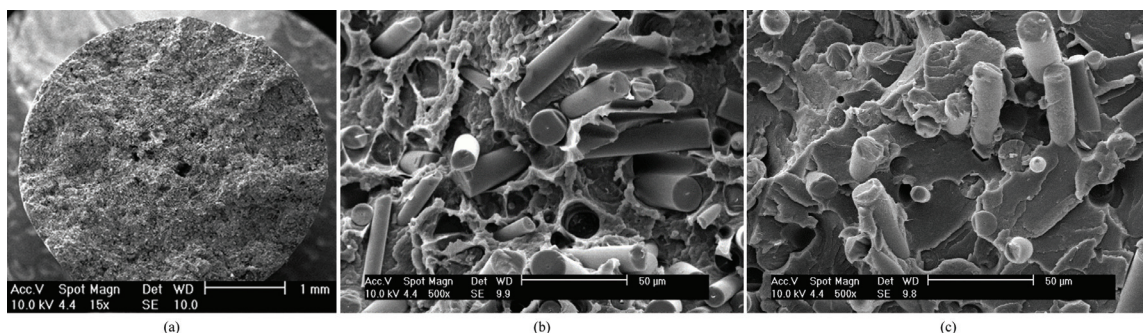
**Tabela 1.** Propriedades mecânicas de PBT carregado com diferentes concentrações de FNSA com e sem tratamentos de modificação de superfície.

Fração Vol. Fibras (%)	Tratamento	Tensão de Ruptura (MPa)	Módulo Elástico (GPa)	Deformação (%)
00	n/a	50,7 ± 1,1	1,6 ± 0,1	126,6 ± 43,1
10	n/a	54,1 ± 2,5	1,7 ± 0,1	4,6 ± 0,1
20	n/a	56,4 ± 2,3	2,5 ± 0,1	2,8 ± 0,1
32	n/a	56,6 ± 4,0	2,9 ± 0,2	2,4 ± 0,2
20	Oligosilano	51,3 ± 3,0	2,4 ± 0,1	2,6 ± 0,1
20	Aminosilano	62,9 ± 1,1	2,7 ± 0,1	3,0 ± 0,1
20	Epoxissilano	70,2 ± 3,2	2,7 ± 0,1	3,2 ± 0,1
20 (aprox.) *	Comercial*	124,7 ± 0,6	3,5 ± 0,1	4,8 ± 0,2

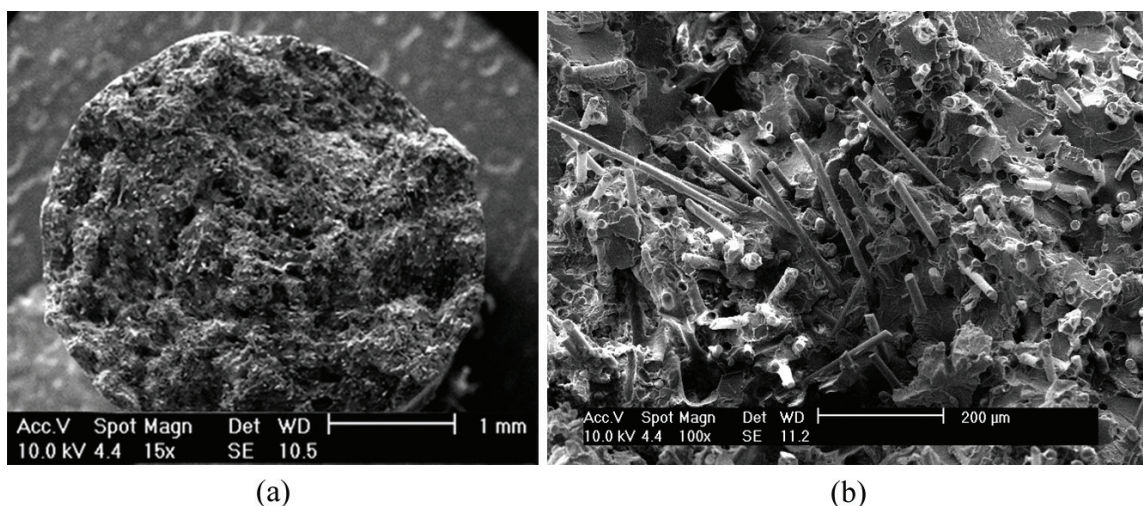
\*Compósito comercial carregado com 30% de fibras de vidro em massa (Aprox. 20% em Vol.). Não consta nenhuma informação sobre um possível tratamento de estabilização da interface na literatura técnica disponibilizada pelo fornecedor.



**Figura 4.** (a) Topografia da fratura dos compósitos reforçados por 10 % em volume de FNSA sem tratamento com detalhe em (b) regiões de descolamento de fibras e (c) regiões de clivagem da matriz.



**Figura 5.** (a) Topografia da fratura dos compósitos reforçados por 20 % em volume de FNSA tratadas com epoxissilanos. Detalhe em (b) região de descolamento de fibras e (c) região de arrancamento de fibras.



**Figura 6.** (a) Topografia da fratura de compósito reforçado por 30 % em massa (aproximadamente 20 % em volume) de fibras de vidro comerciais (FV). (b) Região com arrancamento de fibras.

o tratamento com epoxissilanos, o qual resultou na maior força de adesão na interface, apresentou interface instável, a qual levou o compósito a fraturar de modo prematuro.

Por sua vez, a fratura do compósito de referência (Figura 6) apresentou topografia de fratura com rugosidade mais acentuada do que as amostras reforçadas por FNSA. O mecanismo de fratura observado foi predominantemente por arrancamento de fibras (*pull out*) com fratura frágil da matriz polimérica. Vale ressaltar que não foi observado descolamento da interface fibra/matriz. Sendo assim, pode-se afirmar que a fratura do compósito comercial ocorreu com a nucleação e colapso de inúmeras trincas assim como observado nas amostras com 20% em volume de FNSA tratadas com epoxissilanos. Entretanto, diferentemente das amostras reforçadas com FNSA, a interface matriz/fibra se manteve estável até a etapa de propagação de trincas.

Desta forma, a análise de fratura indicou que a interface matriz/fibra do compósito reforçado por fibras de vidro comerciais é capaz de transmitir esforços de maneira mais eficaz que a interface dos compósitos reforçados pelas FNSA tratadas com epoxissilanos, o que está de acordo com os resultados de resistência a tração.

## Conclusões

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

Os ensaios mecânicos demonstraram que a incorporação direta das FNSA, i. e. sem tratamento de superfície, atuam como reforços particulados de modo que foi observado aumento no módulo elástico do compósito, contudo, sem afetar de forma significativa a sua tensão de ruptura. Este comportamento é atribuído a uma baixa eficiência na transmissão de tensão cisalhante entre a superfície das FNSA e a matriz polimérica. Por sua vez, os tratamentos de modificação de superfície das FNSA resultaram em alterações significativas nas propriedades mecânicas dos compósitos. Com a modificação de

superfície com epoxissilanos foi observado um aumento de 40% na resistência a ruptura dos compósitos reforçados com 20% em volume de FNSA, enquanto que o tratamento com oligossilanos apresentou uma tendência de redução de aproximadamente 10%.

A análise da fratura dos corpos de prova indicou que a fratura dos compósitos reforçados por FNSA tem início com o colapso prematuro da interface entre fibras e matriz polimérica, o que indica que não foi possível atingir o limite de resistência à tração das FNSA, o que caracteriza um reforço mecânico ineficiente. Este comportamento se repetiu mesmo nas amostras com maior resistência mecânica, onde as FNSA foram tratadas com epoxissilanos. O material comercial não apresentou descolamento prematuro da interface entre fibras e matriz, o que levou a resultados de tensão de ruptura 70% superior ao observado no compósito reforçado por FNSA tratados com epoxissilanos.

## Referências Bibliográficas

1. Esper, J. A. M. M. - “*Caracterização Mineralógica de Espongilito da Região de João Pinheiro, MG*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil (2000).
2. Saliba Junior, C. C.; Oréfice, R. L.; Carneiro, J. R.; Kasan, A.; Schneider, W. T. & Fernandes, M. R. F. - Polym. Test., **24**, p.819 (2005).
3. Barra, G. M. O.; Fredel, M. C. & Al-Qureshi, H. A. - Polym. Comp., **27**, p.582 (2006).
4. Martins, R. R.; Pires, A. T. N. & Al-Qureshi, H. A. - Matéria, **13**, p.605 (2008).
5. Segatelli, M. G.; Yoshida, I. V. P. & Gonçalves, M. P. - Comp. B, **41**, p.98 (2010).
6. Dibeneditto, A. T. - Mat. Sci. Eng, **302**, p.74 (2001).
7. Rabelo, M. - “Aditivação de Polímeros”, Artliber, São Paulo (2000).
8. Vasant, E. F.; Van Der Voort, P. & Vrancken, K. C. - “Characterization and chemical modification of the silica surface”, Elsevier Science, New York (1995).
9. Silva, V. P.; Gonçalves, M. P. & Yoshida, I. V. P. - J Appl Polym Sci, **101**, p.290 (2006).
10. Segatelli, M. G.; Silva, C. A.; Yoshida, I. V. P. & Gonçalves, M. P. - Semina: Tech. Ex., **33**, p.95 (2012).
11. Pizzitola, I. C. P. - “*Efeito da incorporação de fibras curtas de sílica amorfa em compósitos de polipropileno utilizados pela indústria automotiva nacional*”, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil (2011).
12. Pizzitola, I. C. P.; Machado, M. M. & Wiebeck, H. - Polímeros, **21**, p.223 (2011).
13. Laura, D. M.; Keskkula, H.; Barlow, J. W. & Paul, D. R. - Polymer, **43**, p. 4673 (2002).
14. Jradi, K.; Laoura, D.; Daneaultb, C. & Chabota, B. - Colloids Surf A Physicochem. Eng. Asp., **374**, p.33 (2011).
15. Mueller, R.; Kammler, H. K.; Wegner, K. & Pratsinis, S. E. - Langmuir, **19**, p.160 (2003).
16. Young, P. D.; Notestein, J. M. - ChemSusChem, **4**, p.1671(2011).
17. Kholodovych, V. & Welsh, W. J. - “*Thermal-Oxidative stability and degradation of polymers*”, in: Physical Properties of Polymers Handbook, cap.54, James E. Mark (ed.), Springer, New York (2007).
18. Freire, E.; Monteiro, E. E. C. & Cyrino, J. C. R. - Polímeros, **4**, p.25 (1994).
19. Da Silva, R. V. - “*Compósito de resina poliuretana derivada de óleo de mamona e fibras vegetais*”, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil. (2003).

Enviado: 14/03/13

Reenviado: 04/10/13

Aceito: 07/10/13