

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

## ESTABILIDADE TÉRMICA DE COMPÓSITOS DE EPÓXI COM CELULOSE MICROCRISTALINA SILANIZADA

Roberta M. Neves<sup>1\*</sup>, Ademir J. Zattera<sup>2</sup>, Sandro C. Amico<sup>1</sup>

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGE3M (UFRGS), Porto Alegre, RS

[robertamneves@gmail.com](mailto:robertamneves@gmail.com)

2 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias – PGEPROTEC (UCS), Caxias do Sul, RS

**Resumo:** Neste trabalho, compósitos com epóxi foram produzidos utilizando 5% em massa de celulose (e/CMC 5%) ou 5% em massa de celulose silanizada (e/CMC-Si 5%). Resultados de FTIR mostraram bandas características do silano na celulose modificada, demonstrando que o processo foi efetivo para a modificação da superfície. Por análise térmica, viu-se que a amostra com maior temperatura de degradação foi a e/CMC-Si 5%, e as temperaturas de decomposição processual integral (IPDT) das amostras epóxi, e/CMC 5% e e/CMC-Si 5% foram 414,6, 421,8 e 430,1 °C, respectivamente. Ou seja, a maior estabilidade térmica foi encontrada para a amostra silanizada.

**Palavras-chave:** silanização, celulose microcristalina, compósito, estabilidade térmica.

### *Thermal stability of epoxy composites with silanized microcrystalline cellulose*

**Abstract:** In this work, epoxy composites were produced with 5% (w/w) of 5% cellulose (e/CMC 5%) or 5% silanized cellulose (e/CMC-Si 5%). FTIR results showed characteristic bands of silane in the modified cellulose, indicating that the surface modification process was effective. Thermal analysis results showed a higher degradation temperature for the e/CMC-Si 5%, and the integral process decomposition temperatures (IPDT) of epoxy, e/CMC 5% and e/CMC-Si 5% were 414.62, 421.80 and 430.10 °C, respectively. That is, the greatest thermal stability was found for the e/CMC-Si 5% sample.

**Keywords:** silanization, microcrystalline cellulose, composite, thermal stability.

### Introdução

Resina epóxi é um polímero termorrígido amplamente utilizado como matriz em compósitos poliméricos devido à boa resistência química, resistência à fluência além de resistência térmica, sendo esta propriedade melhorada com a produção de compósitos [1,2]. E nos últimos anos, o uso de matriz de epóxi reforçada com celuloses – microcristalina (CMCs), nanocristais (CNCs) [3] e nanofibras (NFCs) [4] - atraiu muita atenção dos pesquisadores.

Dentre as vantagens de reforçar compósitos com CMC inclui-se: sustentabilidade, ampla disponibilidade, baixa densidade e baixo custo [5,6]. A estrutura altamente cristalina da celulose é um fator chave que determina sua estabilidade térmica, uma vez que as ligações de hidrogênio entre as cadeias nas regiões cristalinas não são facilmente dissociadas por altas temperaturas[7].

Uma desvantagem da aplicação de CMC em matrizes poliméricas é a forte natureza hidrofílica de sua superfície, tornando-a quimicamente incompatível com a matriz, causando uma interface fraca

e conseqüentemente reduzindo as propriedades mecânicas dos compósitos [8,9]. Para melhorar a compatibilidade química entre CMC e epóxi, um processo de modificação da superfície da celulose pode ser aplicado, como a silanização [10,11]. A silanização consiste em modificar quimicamente a superfície da celulose pela reação entre os grupos hidroxila localizados na superfície da CMC e um grupo funcional dos silanos. Dentre os silanos está o (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES) [10,12,13], que possui em sua estrutura química o radical amina (-NH<sub>2</sub>), um grupo funcional compatível com epóxi, que melhora a adesão interfacial, facilita a dispersão e o processamento do compósito [13,14].

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar se a incorporação da celulose microcristalina, modificada e não modificada, melhora a estabilidade térmica do compósito com matriz de epóxi.

## **Experimental (Fonte deste título Times New Roman 12, negrito)**

### *Materiais*

Os materiais utilizados neste trabalho foram: resina epóxi (Araldite LY 1564), endurecedor de resina (Ren HY 150), celulose microcristalina (Sigma-Aldrich), APTES (3aminopropil)trietoxissilano (Sigma-Aldrich), álcool etílico (Dinâmica) e ácido acético glacial (Neon).

### *Métodos*

Para a silanização da celulose microcristalina, foi utilizada uma proporção CMC e APTES de 1:5. A CMC foi pesada e diluída em etanol e água destilada (75:25), o pH ajustado em 4 com ácido acético glacial, e realizou-se agitação magnética por 30 min para homogeneização. Em paralelo, o APTES foi adicionado lentamente a uma solução de etanol e água destilada (75:25), o pH ajustado em 4 com ácido acético glacial, seguido da agitação magnética por 30 min para a hidrólise do APTES. A suspensão de CMC/etanol/água foi adicionada, lentamente à solução de APTES/etanol/água e agitada por 2 h, à temperatura ambiente. Após, a suspensão de APTES/CMC/etanol/água foi centrifugada (Centrífuga NovaTécnica NT820) por 5 min a 4000 rpm, sendo esta etapa repetida três vezes. O precipitado foi levado à estufa (Quimis Q819V2) a 105 °C por 15 min para a silanização [10,13].

Foram produzidos compósitos de epóxi reforçada com 5% em peso de reforço de CMC (e/CMC 5%) e de CMC silanizada (e/CMC-Si 5%). Adicionou-se o reforço em 50 mL de acetona, e sonificou-se (sonificador Vibracell) por 1 h, amplitude de 40% e potência de 500 W em banho de gelo. A suspensão sonificada foi adicionada a 50 g de resina epóxi, misturada manualmente até homogeneização e sonificada usando os mesmos parâmetros anteriores. A mistura foi agitada magneticamente a 80 °C por 3 h e depois colocada em estufa a 80 °C por 12 h para remoção do solvente.

Após resfriamento à temperatura ambiente, o endurecedor foi adicionado ao compósito (15:100 endurecedor:resina, em peso) e misturado manualmente e por agitação magnética por 10 min. Foi realizada degasagem em estufa à vácuo (Quimis Q819V2) a -0.8 bar por 30 min (3 ciclos de 10 min). A mistura foi então depositada via *casting* em moldes de borracha de silicone e curada *in situ* por 48 h à temperatura ambiente. A pós-cura se deu em estufa (Quimis Q819V2) seguindo: 2 h a 70 °C, 2 h a 90 °C, 2 h a 120 °C e 15 h a 150 °C, de acordo com o fabricante [13].

### *Caracterização*

Foi realizada espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em equipamento da marca Nicolet, modelo IS10 Termo Scientific. Cada espectro foi obtido por 32 varreduras, com número de onda compreendido entre 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup>, por ATR [15]. Análise termogravimétrica foi realizada com taxa de aquecimento de 10 °C/min, de temperatura de 25 a 600 °C, fluxo de nitrogênio de 50 ml.min<sup>-1</sup>. A massa utilizada foi de aproximadamente 10 mg [11].

As amostras foram analisadas pelo método de decomposição de temperatura integral (IPDT) que determina a temperatura de decomposição proposta por Doyle [16]. O cálculo do IPDT foi modificado por Chiang [17], de acordo com as Equações 1-3.

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

sendo

$$A^* = (S_1 + S_2) / (S_1 + S_2 + S_3) \quad (2)$$

$$K^* = (S_1 + S_2) / S_1 \quad (3)$$

onde:  $A^*$  é a razão de área da curva experimental total no termograma de TGA,  $K^*$  é a razão de área da parte inferior do termograma,  $T_f$  é a temperatura final de degradação ( $^{\circ}C$ ) e  $T_i$  é a temperatura inicial de degradação ( $^{\circ}C$ ). As áreas utilizadas para os cálculos de IPDT estão descritas de acordo com [17].

## Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os espectros no infravermelho das amostras e as bandas características retiradas da análise de FTIR estão apresentadas no Quadro 1. De acordo com a Figura 1A e a Tabela 1, as três bandas características da celulose são 3343, 2885 e 1025  $cm^{-1}$ . Na amostra CMC-Si, aparecem bandas características da silanização em 1600 e 1240  $cm^{-1}$ , evidenciando a modificação de superfície. Para os compósitos, as bandas características da resina epóxi apareceram em todas as amostras, sendo essas em 3050, 2928-2863, 1510, 1460 e 1240  $cm^{-1}$ .

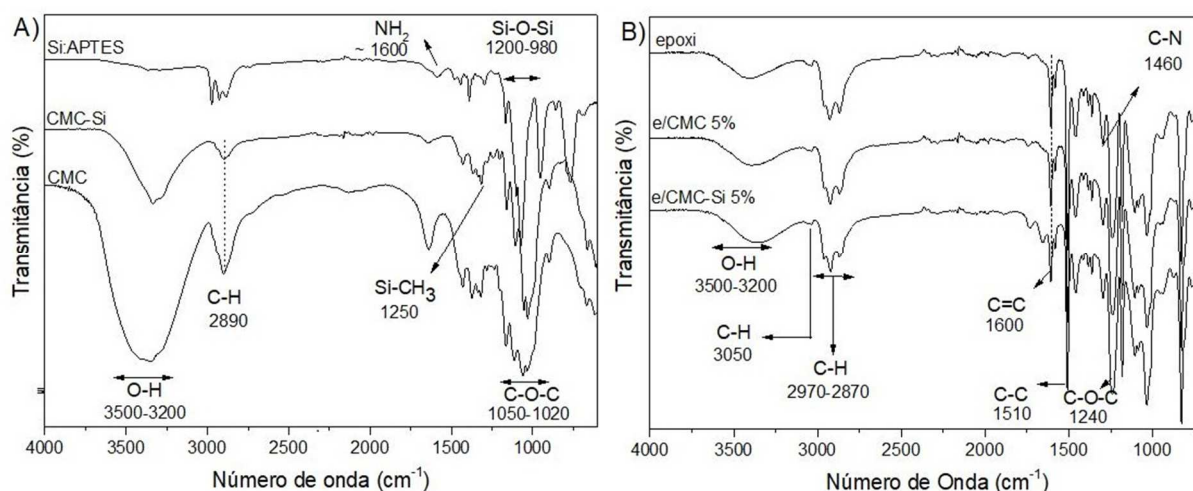


Figura 1 - Espectros de FTIR das amostras APTES, CMC-Si e CMC (a) e da epóxi e os compósitos (b).

Tabela 1 - Atribuição das bandas de FTIR das amostras.

A) APTES, CMC-Si, CMC			B) Epóxi, e/CMC 5%, e/CMC-Si 5%		
Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Atribuição	Ref.	Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Atribuição	Ref.
3500-3200	$\nu$ O-H	[15,18]	3050	$\nu$ C-H ox	[1]
2890	$\nu$ C-H	[15,19]	2928-2863	$\nu$ C-H al,ar	[1,20]
1600	$\delta$ NH <sub>2</sub>	[20]	1600	$\nu$ -C=C- ar	[1,20]
1250	Si-CH <sub>3</sub>	[21]	1510	$\nu$ C-C ar	[1,20]
1200-980	$\nu$ Si-O-Si	[13]	1460	$\nu$ C-N	[1,20]
1050-1020	$\delta$ C-O-C	[18]	1240	$\nu$ -C-O-C	[1,20]

$\nu$ : estiramento,  $\delta$ : deformação; ox: oxirano, al: alifático, ar: aromático

As curvas de perda de massa das amostras são apresentadas na Figura 2 e os valores de  $T_{onset}$ ,  $T_{offset}$ ,  $T_{max}$  e IPDT estão apresentados na Tabela 2. O maior valor de IPDT foi observado para a amostra e/CMC-Si 5%, ou seja, uma maior estabilidade térmica. Esse aumento na estabilidade pode estar

relacionado à melhor interação entre reforço/matriz na amostra silanizada, visto que o APTES atua como agente de acoplamento.

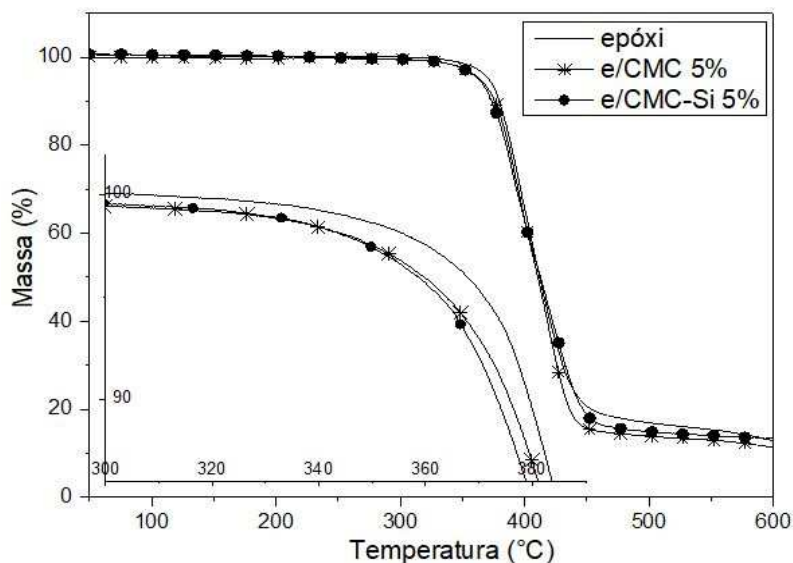


Figura 2 – Termograma das amostras epóxi, e/CMC 5% e e/CMC-Si 5%.

Tabela 2 - Temperatura de degradação térmica, resíduo a 600° C, parâmetros e IPDT para as amostras estudadas.

Amostra	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>offset</sub> (°C)	Massa residual (%) a 600 °C	A*	K*	IPDT (°C)
Epóxi	373.9	401.2	435.2	13.2	0.55	1.18	414.6
e/CMC 5%	369.6	428.1	439.6	12.0	0.67	1.18	421.8
e/CMC-Si 5%	461.7	435.3	445.3	13.8	0.63	1.20	430.1

## Conclusões

Compósitos de epóxi reforçados com celulose e celulose silanizada foram produzidos. A silanização da celulose foi considerada efetiva, como comprovado pelo aparecimento de picos característicos do silano utilizado. A amostra reforçada com celulose apresentou maior estabilidade térmica, calculada pelo método IPDT, possivelmente devido à melhor compatibilidade química entre a celulose modificada e a matriz de epóxi.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à CAPES, CNPq e UFRGS pelo auxílio financeiro e a UCS pelas análises de TGA e FTIR.

## Referências

1. M.G. González; J.C. Cabanelas; J. Baslega Capítulo 13 *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*, Intechopen, Rijeka, Croatia, 2012.
2. R. Bagheri; B.T. Marouf; R.A Pearson *Polym. Rev.* 2009, 3724.
3. X. Deng; A.J. Kinloch; S. Pimenta; G.T. Schueneman; S. Sprenger; A.C. Taylor; W.S. Teo AC in ECCM18 - 18th European Conference on Composite Materials, Atenas, 2018.
4. N. Saba; F. Mohammad; M. Pervaiz; M. Jawaid; O.Y Alothman; M. Sain *Int. J. Biol. Macromol.* 2017, 97, 190.
5. J. Lu; P. Askeland; L.T. Drzal *Polym.* 2008, 49, 1285.
6. M.J. Cho; P.B. Park *J. Industr. Enginee. Chem.* 2011, 17, 36
7. H.M. Ng; L.T. Sin; T.T. Tee; S.T. Bee; D. Hui; C.Y Low; A.R. Rahmat *Compos. PartB* 2015, 75, 176.

9. M.A.S.A Samir; F. Alloin; J.Y. Sanchez; N.L. Kissi; A. Dufresne *Macromolec.* 2004, 37, 1386.
10. H. Khanjanzadeh; R. Behrooz; N. Bahramifar; W. Gindl-Altmutter; M. Bacher; M. Edler; T. Griesser *Int. J. Biol. Macromol. International.* 2018, 106, 1288.
11. L.K Lazzari; V.B. Zampieri; M. Zanini, A.J. Zattera; C. Baldasso *Cellulose.* 2017, 24, 3421.
12. Y. Xie; C.A.S. Hill; Z. Xiao; H. Militz; C. Mai. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2010, 41, 806.
13. A. Lavoratti; A.J. Zattera; S.C. Amico *J Appl Polym Sci.* 2018, 135, 46724.
14. F. C.A. Sierra-Chi; A. Nistal; F. Rubio; J. Rubio *J Carbon.* 2013, 17, 520.
15. R.M. Neves; K.S. Lopes; M.G.V. Zimmermann; M. Poletto; A.J. Zattera *J. Nat. Fibers.* 2019, 1.
16. C. D.Doyle *Anal. Chem.* 1961, 77.
17. C. Chiang; R.C. Chang; Y.C. Chiu. *Thermochim. Acta,* 2007, 453, 97.
18. A. Lavoratti, L.C. Scienza, A.J. Zattera. *Carbohydr Polym* 2016, 136, 955.
19. L.K. Lazzari; V.B. Zampieri; R.M. Neves; M. Zanini; A.J. Zattera; C. Baldasso. *Cellulose,* 2019, 26, 1231.
20. P.A. Saliba; A.A. Mansur; D.B. Santos; H.S. Mansur *Appl. Adhes. Sci Fusion.* 2015, 3, 1
21. P. Innocenzi; G. Brusatin; M. Guglielmi Capitolo 44 Structural Characterization of Hybrid Organic – Inorganic Materials. *Handbook Sol-Gel Science and Technology*, Springer, Switzerland, 2018.