

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZÓLICOS PARA MELHORIA DAS CARACTERÍSTICAS
INTERFACIAIS DE CARGAS ORGÂNICAS PARA COMPÓSITOS DE RESINA
EPÓXI

EDUARDO FISCHER KERCHÉ

Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre, 2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZÓLICOS PARA MELHORIA DAS CARACTERÍSTICAS
INTERFACIAIS DE CARGAS ORGÂNICAS PARA COMPÓSITOS DE RESINA
EPÓXI

EDUARDO FISCHER KERCHÉ

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, em colaboração com o Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise – TECNOCAT (UFRGS), como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Sandro Campos Amico (PPGE3M – UFRGS)

Co-orientador: Prof. Henri Stephan Schrekker (Instituto de química – UFRGS)

Porto Alegre, 2024

PRODUÇÃO ACADÊMICA – DOUTORADO

Kerche, E.F.; Demétrio da Silva, V.; Fonseca, E.; Salles, N.A.; Schrekker, H.S.; Amico, S.C. **Epoxy-based composites reinforced with imidazolium ionic liquid-treated aramid pulp** *Polymer*, v. 226, n. 4, pp. 123787.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123787>

Kerche, E.F.; Fonseca, E.; Schrekker, H.S.; Amico, S.C. **Ionic liquid-functionalized reinforcements in epoxy-based composites: A systematic review** *Polymer composites*, v. 43, n. 9, pp. 5783-5801.

<https://doi.org/10.1002/pc.26956>

Kerche, E.F.; Kairytė, A.; Członka, S.; Demétrio da Silva, V.; Salles, N.A.; Schrekker, H.S.; Amico, S.C. **Imidazolium Ionic Liquids as Compatibilizer Agents for Microcrystalline Cellulose/Epoxy Composites** *Polymers*, v. 15, n. 2, pp. 333.

<https://doi.org/10.3390/polym15020333>

Kerche, E.F.; da Cruz, J.A.; Ornaghi, H. L.; Schrekker, H.S.; Amico, S.C. **On the viscoelastic response of epoxy-based composites with imidazolium ionic liquid-modified aramid pulp** *Journal of Applied Polymer Science* (submetido)

RESUMO

Líquidos iônicos de cátion imidazólico (LI) podem ser usados para modificar a superfície de cargas e reforços, e, com isso, melhorar as características interfaciais em compósitos, que trazem incrementos significativos em propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e químicas. Assim, o objetivo desta tese é utilizar 5 diferentes tipos de LI para aprimorar as características interfaciais de dois reforços orgânicos distintos, mas muito utilizadas em compósitos, sendo eles a polpa de aramida (AP) e celulose micro cristalina (MCC). Estes reforços foram utilizados em uma matriz termorrígida de epóxi, visando-se aprimoramento de propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas. Foi utilizado um teor de 5% em massa para modificação da polpa de aramida (AP) e 1, 4, 8, 16 e 32% em massa de LI em relação à MCC, sendo os compósitos com MCC produzidos com MCC modificada com 1% de LI. As AP foram incorporadas em teores de 0,2, 0,4 e 0,6 phr em relação a epóxi com endurecedor. Já a MCC foi incorporada em teores de 5 e 10 phr em relação a epóxi com endurecedor. Como principais resultados, o LI **C₄MImCl** apresentou maior interação com a resina epóxi (avaliado via ressonância magnética nuclear), seguido do **(HO₂CC₁)₂MImCl**, **HO₂CC₁MImCl**, **C₄MImAc** e **C₂OHMImCl**, respectivamente. A MCC com teor de 4% de LI apresentou elevada modificação em sua estrutura e diminuição na estabilidade térmica, indicando que este teor de LI já é elevado para modificação e teores maiores não são indicados para modificação deste reforço. Entretanto, utilizando-se 1% dos sais, o reforço apresentou baixa modificação, sendo este adequado para fabricação dos compósitos. Os compósitos com MCC apresentaram incrementos significativos nas propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas e de tenacidade a fratura, principalmente quando um teor de 5 phr de MCC foi utilizado. Os incrementos nestas propriedades foram relacionados às mudanças superficiais da MCC e maior distribuição do reforço no interior da resina epóxi. Já para os compósitos com AP, o teor de 5% em massa de LI, em especial **C₄MImCl**, modificou significativamente a superfície da polpa, aumentando sua rugosidade superficial. Essas alterações morfológicas favoreceram o ancoramento do reforço, o que melhorou a adesão do mesmo pela resina epóxi. Além disso, o teor de 0,4 phr de AP apresentou incrementos significativos nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas, além do incremento na tenacidade à fratura dos compósitos quando os LI são utilizados como modificadores.

ABSTRACT

Imidazolium-based ionic liquids (IL) may be used to modify the surface of fillers and reinforcements and improve the interfacial characteristics of composites. This improvement results in significant increases in physical, such as mechanical, thermal, electrical and chemical properties, such as resistance to degradation. Thus, the objective of this thesis is to use 5 different types of IL to improve the interfacial characteristics of two distinct organic reinforcements, but widely used in composites. Aramid pulp (AP) and micro crystalline cellulose (MCC) were used in a thermoset epoxy matrix, aiming to improve mechanical and dynamic-mechanical properties. A content of 5% of IL by weight was used to modify the aramid pulp (AP) and 1, 4, 8, 16 and 32% of IL by weight in relation to MCC were studied. MCC composites were produced with MCC modified with 1% of LI. On the other hand, AP were incorporated at levels of 0.2, 0.4 and 0.6 phr in relation to epoxy with hardener. MCC was incorporated at levels of 5 and 10 phr in relation to epoxy with hardener. As main results, those IL **C₄MImCl** showed greater interaction with the epoxy resin (evaluated via nuclear magnetic resonance), followed by **(HO₂CC₁)₂MImCl**, **HO₂CC₁MImCl**, **C₄MImAc** and **C₂OHMImCl**, respectively. MCC with 4% of IL showed a high modification in its structure and a decrease in thermal stability were observed, indicating that this IL content is already high for modification and higher levels are not recommended for modifying this reinforcement. However, using 1% by weight of each salt, the reinforcement showed low modification, making it suitable for manufacturing composites. Composites with MCC showed significant increases in mechanical, dynamic-mechanical and fracture toughness properties, especially when a content of 5 phr of MCC was used. The increases in those properties were related to the surface changes in the MCC and greater distribution of reinforcement within the epoxy resin. For composites with AP, the content of 5% by weight of IL, especially those **C₄MImCl**, significantly modified the pulp surface, increasing its surface roughness. These morphological changes favored the anchoring of the reinforcement, which improved its adhesion to the epoxy resin. Furthermore, 0.4 phr of AP showed significant increases in mechanical and dynamic-mechanical properties, in addition to an increase in the fracture toughness of the composites, when IL are used as modifiers.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Processo de polimerização por adição de uma resina termorrígida. Adaptado de: (Tcharkhtchi et al., 2015)..... | 7 |
| Figura 2: Estrutura química dos oligômeros epóxi DGEBA e TGMDA e dos principais endurecedores utilizados para a cura das resinas líquidas (McCoy et al., 2016)..... | 7 |
| Figura 3: Estruturas químicas das principais poliamidas aromáticas comercializadas. Adaptado de B. Zhang et al. (2021). | 9 |
| Figura 4: Reação de poli condensação entre PPD e TCL para produzir o PPTA. Adaptado de J. M. Zhang et al.(2010). | 10 |
| Figura 5: Processo de fiação de fibras de aramida seguindo método de dry jet-wet spinning, a partir de solução de aramida. Adaptado de B. Zhang et al. (2021)..... | 11 |
| Figura 6: Polímero convencional e polímeros de aramida tipo cristal líquido. Fonte: Adaptado de Campbell (2010). | 11 |
| Figura 7: Morfologia da superfície das fibras de aramida (a) sem tratamento, (b) tratada com plasma de amônia com 100 W, 15 min, 30 Pa, e com (c) plasma de amônia com 200 W, 15 min, 30 Pa. Fonte: (Li et al., 2014). | 13 |
| Figura 8: Representação da fibra vegetal com seus micro componentes e diferentes tipos de celulose que podem ser obtidas. Adaptado de: (Neves, Ornaghi, et al., 2021). | 14 |
| Figura 9: Polimorfos da celulose, planos cristalográficos e principais rotas para obtê-los. Adaptado de Neves, Ornaghi, et al. (2021); Pelegrini et al., (2019)..... | 15 |
| Figura 10: Diagrama esquemático da separação da MCC durante a hidrólise ácida. Adaptado de Trache et al., (2016)..... | 16 |
| Figura 11: Diagrama esquemático mostrando as etapas da modificação da celulose com silano. Adaptado de: (Neves et al., 2020)..... | 18 |
| Figura 12: Exemplificação de polímero hiper-ramificado enxertado na superfície da celulose. Adaptado de: (Luo et al., 2016)..... | 19 |
| Figura 13: Alguns exemplos de cátions e ânions utilizados como líquidos iônicos. . | 20 |
| Figura 14: Possível mecanismo de interação das moléculas de PPTA com um líquido iônico de cátion imidazól (verde) e N-metilpirrolidona (NMP) (preto). Adaptado de: (Dewilde et al., 2017, 2018). | 21 |
| Figura 15: Possíveis interações de LI com cadeias de celulose (a) e quitina (b) quando altas quantidades de LI são usadas para dissolver esses reforços. Adaptado de (Hameed et al., 2015; J. Wang et al., 2020). | 23 |
| Figura 16: Possíveis mecanismos de cura de resinas epóxi, usando LI. (a) ataque nucleofílico do ânion; (b) desprotonação do anel imidazólio e (c) desalquilação do anel imidazólio. Adaptado de (Binks et al., 2018; Fonseca et al., 2020; J. Wang et al., 2020; Zhou et al., 2005). | 24 |
| Figura 17: Estrutura química dos LI utilizados como modificadores de polpas de aramida para utilização como reforço em borracha e espumas rígidas de poliuretano (C₄MImCl , C₄MImMeS , HO₂CC₁MImCl e C₇O₃MImMeS) (Kerche et al., 2021; Moraes et al., 2020; V. D. da Silva et al., 2018, 2019b, 2020) e os explorados neste estudo específico (C₄MImCl e acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (C₄MImAc)). | 25 |

| | |
|---|----|
| Figura 18: Representação esquemática das interações propostas entre HO₂CC₁MImCl (verde), AP (preto) e HNBR (azul). Adaptado de: (V. D. da Silva et al., 2020). | 26 |
| Figura 19: Efeito de diferentes tipos de LI sobre a morfologia da superfície de polpa de aramida tratadas com soluções em etanol de (a) sem tratamentos, (b) tratadas com 1 % em massa de C₄MImCl , (c) tratadas com 1 % em massa de HO₂CC₁MImCl e (d) tratadas com 0.5 % em massa de C₄MImMeS em relação à massa de polpa de aramida. | 28 |
| Figura 20: Estruturas químicas dos LI utilizados para modificação das AP e MCC. | 30 |
| Figura 21: Curvas TG e DTG da polpa de aramida (AP), C₄MImCl e AP/ C₄MImCl (A), e AP, C₄MImAc e AP/ C₄MImAc (B). | 38 |
| Figura 22: Espectros FTIR da polpa de aramida sem modificação com LI e das polpas modificadas com soluções etanólicas contendo 5% em massa dos LI C₄MImCl , C₄MImAc , HO₂CC₁MImCl e (HO₂CC₁)₂MImCl e os respectivos espectros destes sais. | 39 |
| Figura 23: Micrografias MEV de: (A) polpa de aramida comercial , (B) polpa tratada com 5% em massa de C₄MImCl e (C) polpa tratada com 5 % em massa de C₄MImAc . | 40 |
| Figura 24:Imagens de MEV da AP não modificada (A) e AP modificada com C₄MImCl (B), HO₂CC₁MImCl (C) e (HO₂CC₁)₂MImCl (D) e seus respectivos padrões de EDS para Carbono (C), Oxigênio (O) e Cloro (Cl). | 41 |
| Figura 25: Espectros de RMN de C₄MImCl (azul) e C₄MImCl + AH 260 (vermelho). A letra “a” representa o hidrogênio mais ácido do anel imidazólico (ou seja, C ₂ -H). | 42 |
| Figura 26: Espectros de RMN de C₄MImAc (azul) e C₄MImAc + AH 260 (vermelho). A letra “a” representa o hidrogênio mais ácido do anel imidazólico (ou seja, C ₂ -H). | 43 |
| Figura 27: Espectros de RMN de HO₂CC₁MImCl (azul) e HO₂CC₁MImCl + AH 260 (vermelho). A letra “a” representa o hidrogênio mais ácido do anel imidazólico (ou seja, C ₂ -H). | 43 |
| Figura 28: Espectros de RMN de (HO₂CC₁)₂MImCl (azul) e (HO₂CC₁)₂MImCl + AH 260 (vermelho). A letra “a” representa o hidrogênio mais ácido do anel imidazólico (ou seja, C ₂ -H). | 44 |
| Figura 29: Espectros de RMN de C₂OHMImCl (azul) e C₂OHMImCl + AH 260 (vermelho). A letra “a” representa o hidrogênio mais ácido do anel imidazólico (ou seja, C ₂ -H). | 44 |
| Figura 30: Possíveis interações, presentes na interface do compósito, entre o LI C₄MImCl , o endurecedor TETA e a polpa de aramida, utilizada como reforço. | 45 |
| Figura 31: Micrografias de MEV e os padrões de EDS correspondentes (carbono, oxigênio e cloreto são os padrões em vermelho, verde e azul, respectivamente) de (a) MCC, (b) MCC_4C ₄ Cl, (c) MCC_8C ₄ Cl, (d) MCC_16C ₄ Cl e (e) MCC_32C ₄ Cl. As barras de escala são iguais para a, b, c, d e e, bem como para a', b', c', d' e e'. | 47 |
| Figura 32: Espectros de transmitância de FTIR de C₄MImCl , MCC e MCC modificados com diferentes teores de C₄MImCl . | 48 |
| Figura 33: Difrátogramas da MCC e MCC modificado com diferentes teores de C₄MImCl . | 49 |
| Figura 34: Espectros de RMN para ¹ H (400 MHz, DMSO- d ₆) de C₄MImCl , MCC e amostras de MCC modificadas com LI. | 50 |

| | |
|--|----|
| Figura 35: Difractogramas para MCC não modificada e modificada com diferentes tipos de LI. | 51 |
| Figura 36: Espectros de transmitância FTIR do MCC e MCC tratado com 1% em peso dos LI. | 52 |
| Figura 37: Micrografias MEV e respectivos padrões de EDS (carbono = vermelho, oxigênio = verde, cloreto = azul) de (a) MCC, (b) MCC_C ₄ , (c) MCC_HO ₂ , (d) MCC_(HO ₂) ₂ e (e) MCC_C ₂ OH. | 54 |
| Figura 38: Curvas TG e DTG para o MCC tratada com 1% de diferentes tipos de LI. | 55 |
| Figura 39: Curvas TG e DTG para os LI utilizados como compatibilizantes. | 56 |
| Figura 40: Curvas DSC para epóxi e compósitos epóxi com 0,4 phr de polpa de aramida tratadas ou não com LI. | 57 |
| Figura 41: Curvas de módulo de armazenamento para epóxi e compósitos epóxi com 0,2 phr (A), 0,4 phr (B) e 0,6 phr (C) de polpa de aramida, tratadas com diferentes LI. | 59 |
| Figura 42: Curvas de módulo de perda para os compósitos com polpa de aramida e resina epóxi, estudados com os teores de reforço de 0,2 phr (A) 0,4 phr (B) e 0,6 phr (C) | 61 |
| Figura 43: Curvas de Tan delta vs. Temperatura para os compósitos com polpa de aramida e resina epóxi, estudados com os teores de reforço de 0,2 phr (A) 0,4 phr (B) e 0,6 phr (C) | 63 |
| Figura 44: Curvas Cole-Cole para os compósitos epóxi com 0,6 phr de AP. | 65 |
| Figura 45: Curvas da análise de DMA de epóxi e seus compósitos com 0,4 phr de polpa a 1 Hz: (A) Módulo de armazenamento, (B) Módulo de perda, (C) tan delta e (D) Gráfico de Cole-Cole. | 66 |
| Figura 46: Curvas da análise de DMA de epóxi e seus compósitos com 0,4 phr de polpa a 10 Hz: (A) Módulo de armazenamento, (B) Módulo de perda, (C) tan delta e (D) Gráfico de Cole-Cole. | 67 |
| Figura 47: Curvas da análise de DMA de epóxi e seus compósitos com 0,4 phr de polpa a 100 Hz: (A) Módulo de armazenamento, (B) Módulo de perda, (C) tan delta e (D) Gráfico de Cole-Cole. | 68 |
| Figura 48: Energia de ativação para o processo de relaxação para epóxi e compósitos à base de epóxi com 0,4 phr de AP tratadas ou não com LI. | 69 |
| Figura 49: Curvas medianas, obtidas pelo ensaio de flexão em três pontos, da epóxi e seus compósitos com polpa de aramida em diferentes teores, tratadas ou não. | 71 |
| Figura 50: Micrografias MEV da iniciação da trinca na superfície da resina epóxi pura (A), E/AP4 (B), E/AP4.Ac (C) e E/AP4.CI (D). | 75 |
| Figura 51: Imagens MEV de amostras fraturadas criogenicamente da epóxi pura (A) e seus compósitos com 0,4 phr de AP (B-D), C ₄ (E) e HO ₂ (F). | 76 |
| Figura 52: Curvas DSC para epóxi e compósitos MCC/epóxi com 10 phr de reforço, modificados ou não. | 78 |
| Figura 53: Curvas de módulo de armazenamento para epóxi e compósitos MCC/epóxi. | 79 |
| Figura 54: Curvas de módulo de perda para epóxi e compósitos MCC-LI/epóxi. | 81 |
| Figura 55: Curvas de amortecimento para epóxi e compósitos MCC/epóxi. | 82 |
| Figura 56: Curvas Cole-Cole para epóxi e compósitos MCC/epóxi. | 84 |

| | |
|--|----|
| Figura 57: Curvas medianas para os ensaios de tração para epóxi e compósitos MCC/epóxi. | 85 |
| Figura 58: Curvas medianas para os ensaios de flexão em 3 pontos para epóxi e compósitos MCC/epóxi. | 87 |
| Figura 59: Micrografias MEV do início da trinca na superfície para epóxi pura (a), E/MCC5 (b), E/MCC_C45 (c), E/MCC_C410 (d), E/MCC_(HO ₂) ₂ 10 (e) e E/MCC_C ₂ OH10 (f) (100x)..... | 90 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Principais propriedades das fibras comumente utilizadas em compósitos poliméricos. | 9 |
| Tabela 2: Resumo dos principais eventos de decomposição térmica das amostras de MCC modificadas com diferentes tipos de LI, determinados por TGA. | 55 |
| Tabela 3: Resultados de DSC para a cinética de cura das amostras estudadas. | 57 |
| Tabela 4: Módulos de armazenamento normalizados e eficácia do reforço de cargas (C) para os compósitos epóxi/polpas modificadas estudados. | 58 |
| Tabela 5: Valores resumidos das curvas de amortecimento para os compósitos epóxi/AP. | 62 |
| Tabela 6: Principais Parâmetros viscoelásticos provindos da curva de DMA (a 1 Hz) para epóxi e seus compósitos com 0,4 phr de polpa. | 65 |
| Tabela 7: Temperatura de transição vítrea medida em diferentes frequências para epóxi e seus compósitos com 0,4 phr de polpa tratadas ou não com LI. | 70 |
| Tabela 8: Estatística inferencial para os resultados de flexão para resina epóxi e seus compósitos com polpa tratadas ou não com LI em diferentes teores de reforço. | 72 |
| Tabela 9: Propriedades mecânicas médias da epóxi e seus compósitos com polpa de aramida com 0,4 phr de reforço. | 73 |
| Tabela 10: Análise estatística inferencial para a tenacidade à fratura (K_{IC}) e taxa de liberação de energia de deformação (G_{IC}) dos compósitos de resina epóxi e polpa de aramida modificada ou não em diferentes teores. | 74 |
| Tabela 11: Principais resultados derivados das curvas de DSC para cinética de cura da resina epóxi e compósitos de MCC/epóxi. | 78 |
| Tabela 12: Módulos de armazenamento normalizados e eficácia do reforço de cargas (C) para os compósitos MCC/epóxi. | 80 |
| Tabela 13: Resultados derivados das curvas de amortecimento para epóxi e os compósitos MCC/epóxi. | 83 |
| Tabela 14: Principais resultados provindos das curvas de tração para epóxi e compósitos MCC/epóxi. | 86 |
| Tabela 15: Principais resultados derivados do teste de flexão para epóxi e compósitos MCC/epóxi. | 88 |
| Tabela 16: Tenacidade à fratura (K_{IC}) e taxa de liberação de energia de deformação (G_{IC}) para epóxi e compósitos MCC/epóxi. | 88 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 3 |
| 3. REFERENCIAL TEÓRICO | 4 |
| 3.1 Compósitos de fibra curta, micro fibrilas e particulados | 4 |
| 3.2 Compósitos poliméricos de matriz de resina epóxi | 5 |
| 3.3 Fibras e polpa de aramida | 8 |
| 3.4 Modificação e funcionalização de aramidas..... | 12 |
| 3.5 Celulose e celulose micro cristalina | 13 |
| 3.6 Modificação e funcionalização de celulose | 17 |
| 3.7 Líquidos iônicos | 19 |
| 3.8 Líquidos iônicos como modificadores de polímeros termorrígidos, fibras e reforços..... | 21 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 30 |
| 4.1 Materiais | 30 |
| 4.2 Tratamento e caracterização da polpa de aramida e celulose micro cristalina | 31 |
| 4.3 Preparação e caracterização dos compósitos de epóxi e polpa de aramida modificada e epóxi com MCC modificada | 32 |
| 4.4 Tratamento estatístico | 36 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 37 |
| 5.1 Tratamento da superfície da polpa de aramida | 37 |
| 5.2 Tratamento da superfície da celulose micro cristalina..... | 46 |
| 5.3 Propriedades dos compósitos de polpa de aramida/ epóxi | 56 |
| 5.3.1 Cinética de cura | 56 |
| 5.3.2 Propriedades viscoelásticas | 58 |
| 5.3.3 Propriedades em flexão e tenacidade à fratura..... | 70 |
| 5.4 Propriedades dos compósitos de celulose micro cristalina / epóxi..... | 77 |
| 5.4.1 Cinética de cura | 77 |
| 5.4.2 Propriedades viscoelásticas | 78 |
| 5.4.3 Propriedades mecânicas e tenacidade à fratura..... | 84 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 91 |
| 6.1 Sugestões para trabalhos futuros | 93 |
| 7. REFERÊNCIAS... .. | 94 |

1. INTRODUÇÃO

Fibras curtas, micro e/ou nano fibras e cargas são comumente utilizadas para aumento de resistência mecânica, rigidez, impacto e absorção de energia de polímeros de engenharia, largamente utilizados na indústria (Ornaghi et al., 2010). Essas configurações, geralmente, apresentam algumas vantagens sobre as fibras longas, como por exemplo, maior facilidade de incorporação do reforço na matriz polimérica, maior facilidade de produção de peças de formato complexo e possibilidade de fabricação de componentes com baixos teores de fibras e com bom acabamento superficial e resistência (Mallick, 2007).

As fibras orgânicas de aramida, incluindo as de poli-p-fenileno tereftalamida (PPTA), apresentam algumas vantagens em relação às inorgânicas, como menor densidade e maior capacidade de absorção de energia de impacto, que por sua vez potencializam os aumentos em tenacidade de compósitos (Raja et al., 2015). Além disso, as fibras de PPTA também são utilizadas em diversos tipos de compósitos à base de resina, com o objetivo de melhorar a resistência ao desgaste e aumento de resistência ao impacto de baixa velocidade (A. A. X. da Silva et al., 2020; J. Wu & Cheng, 2006). Apesar destas vantagens, a PPTA apresenta algumas limitações, (principalmente quando utilizada na forma de polpa) como dificuldade de dispersão e limitações na interação interfacial com matrizes poliméricas (Moraes et al., 2020).

Desta forma, várias estratégias são relatadas para a modificação da superfície de PPTA. Algumas delas incluem enxertos químicos (por exemplo, enxerto assistido por ácido/base ou fluoração), métodos físicos (por exemplo, plasma, irradiação de raios γ , iniciação ultravioleta), métodos de revestimento (por exemplo, usando borracha, epóxi, polietilenoglicol) e pela deposição de nanoestruturas (por exemplo, nano partículas, *whiskers* e *nano-sheets*) (B. Zhang et al., 2021). Apesar da maior compatibilidade da PPTA, quando as técnicas citadas são empregadas, alguns destes métodos são caros e/ou causam um dano além do necessário às fibras, o que pode consequentemente diminuir as propriedades mecânicas do compósito produzido.

Além da PPTA, celulose micro cristalina e micro fibrilada pode ser utilizada como reforço em compósitos poliméricos de matriz termorrígida, conferindo aos mesmos ótimas propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas (Lavoratti et al., 2015; Neves, Zattera, et al., 2021). A celulose é o biopolímero mais abundante do mundo e é responsável pela alta resistência e rigidez das plantas. Suas fibras são

reforços de alto potencial para a fabricação de materiais com elevado apelo ambiental. Por esses motivos, estratégias têm sido desenvolvidas para a utilização da celulose como reforço ou fase dispersa em polímeros, visando melhorar suas características físico-mecânicas.

Apesar das inúmeras vantagens em utilizar-se celulose como reforço em compósitos, devido ao alto teor de hidroxilas na celulose (especialmente aquelas ligadas a C₂, C₃ e C₆) (Neves et al., 2020), muitas ligações de hidrogênio entre cadeias adjacentes são formadas, o que favorece a agregação da MCC, diminuindo a dispersão desse reforço em polímeros. Além disso, se for alcançada uma má dispersão das cargas, os agregados formados podem induzir uma falha prematura e indesejável, reduzindo o desempenho geral do compósito (Neves, et al., 2022).

Líquidos iônicos de cátion imidazólico (LI) podem ser usados para melhorar as características interfaciais de cargas em compósitos e, com isso, incrementar a interação de reforços com a matriz polimérica. Neste sentido, são encontrados alguns trabalhos que utilizam LI para incrementar as propriedades interfaciais de reforços com a matriz de resina epóxi (Ghafoor et al., 2022; Kerche et al., 2022). Na literatura, alguns trabalhos relatam aumentos em diversas propriedades de compósitos de matriz epóxi, utilizando-se LI para modificação de reforços como fibra de carbono (Ghafoor et al., 2022), micro e nano -sílica (Lionetto et al., 2019; Ponyrko et al., 2016), nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) (Souto & Soares, 2020) ou simples (SWCNT) (Sanes et al., 2016), nanoplaquetas de grafeno (GNP) (Throckmorton & Palmese, 2015) ou óxido de grafeno (GO) (J. Wang & Wang, 2019; Y. Zhang & Park, 2019) e nano fibrilas de Al₂O₃.

Em estudos recentes, LI foram considerados compatibilizantes promissores para compósitos de diferentes tipos de matrizes poliméricas. Segundo alguns autores, esse fenômeno é devido à contribuição da nuvem eletrônica do tipo π , do cátion imidazólico e seus átomos de hidrogênio (C₂-H, C₄-H e C₅-H), nas ligações de hidrogênio com cadeias de matriz polimérica adjacentes. A ruptura da rede de ligações de hidrogênio e interações secundárias dentro de reforços, devido ao ânion do sal pode causar melhor interação de cargas com sistemas poliméricos diversos, resultando em uma ancoragem mecânica mais facilitada da matriz (Dewilde et al., 2017, 2018).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é obter compósitos de matriz epóxi reforçada com polpa de aramida e celulose microcristalina com propriedades melhoradas, avaliando uma rota para tratamento superficial dos reforços utilizando líquidos iônicos de cátion imidazólico, focando em interações químicas e físicas com a matriz polimérica.

Os objetivos específicos são:

- Verificar a influência do tratamento com líquidos iônicos imidazólicos, sobre a morfologia de polpas de aramida;
- Verificar a influência do tratamento e teor do líquido iônico imidazólico, sobre a morfologia de celulose micro cristalina;
- Investigar o efeito do teor da polpa, tratada ou não, sobre as propriedades mecânicas, viscoelásticas e de tenacidade dos compósitos de resina epóxi;
- Investigar o efeito do teor da celulose micro cristalina modificada com LI sobre as propriedades mecânicas, viscoelásticas e de tenacidade dos compósitos de resina epóxi;
- Investigar as interações químicas entre os diferentes líquidos iônicos utilizados e relacionar com as diferenças nas propriedades físico-mecânicas encontradas para os compósitos de polpa de aramida e celulose micro cristalina.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Compósitos de fibra curta, micro fibrilas e particulados

O uso de compósitos poliméricos tem aumentado nas últimas décadas, sendo estes uma excelente alternativa quando é necessária uma estrutura com resistência/rigidez específica (Rana & Fangueiro, 2016). De acordo com a norma ASTM D3878-16, materiais compósitos são definidos como materiais constituídos de duas ou mais fases insolúveis entre si, que combinados formam um novo material. Este novo material possui propriedades que seus constituintes iniciais não possuem separadamente. Além disso, são materiais não-homogêneos em escala microscópica, mas, muitas vezes, podem ser considerados homogêneos em escala macroscópica para certas aplicações de engenharia, como por exemplo os nano-compósitos (ASTM, 2016).

Compósitos de matriz polimérica (CMP) são a classe de compósitos mais empregado mundialmente. São caracterizados pela presença de uma matriz contínua e um reforço. A matriz polimérica atua na transferência da carga de forma homogênea para as fibras, além de separá-las. Além disso, este constituinte precisa possuir resistência mecânica suficiente para suportar cargas transversais, além de cargas de cisalhamento, geralmente Interlaminares, para compósitos reforçados por fibras convencionais. Além disso, a matriz atua protegendo o reforço da ação de ambientes agressivos, melhorando a vida útil do componente.

De fato, não só o tipo de reforço, mas também a disposição do mesmo no interior do compósito determina a classificação do material. A relação comprimento-diâmetro (l/d) é o principal fator levado em consideração para esta classificação. Esta razão é conhecida como razão de aspecto e pode variar muito. As fibras contínuas têm proporções longas, enquanto as fibras descontínuas têm proporções curtas. Os compósitos de fibra contínua normalmente têm uma orientação preferencial, enquanto as fibras descontínuas geralmente têm uma orientação aleatória (Campbell, 2010). Além destes reforços, partículas e nano materiais podem ser utilizados para reforçar estes tipos de materiais. Também, laminados são fabricados por diferentes sequências de empilhamento de fibras contínuas, gerando, portanto, outras três classes para estes materiais.

O reforço é responsável por suportar os maiores esforços. Portanto, estes devem possuir maior resistência e módulo elástico que a matriz. Os reforços são classificados como particulados, na forma de fibras curtas, fibras longas aleatoriamente dispersas ou ainda na forma de tecidos. Matriz e reforço possuem propriedades mecânicas diferentes, e um compósito produzido a partir deles deve possuir desempenho superior ao das partes individuais na aplicação a que se destina, critério este, também definido pela ASTM D3878-16.

Matrizes termoplásticas e termorrígidas são utilizadas para confecção de CMP. Entretanto, matrizes termorrígidas são as mais utilizadas, não só pelo fato destes polímeros apresentarem boas propriedades mecânicas, maior resistência ao intemperismo, comparados aos termoplásticos, mas também pelo menor custo médio de ferramental para o processamento do compósito. Nesse sentido, resinas líquidas são amplamente utilizadas, para fabricação de peças de formato complexo, sem necessidade da utilização de equipamentos robustos e com maior custo (Mallick, 2007).

Para que a matriz transfira, de forma eficiente, ao reforço, a maior parte das forças externas aplicadas ao material, como um todo, é importante que haja boa adesão e interação entre os componentes do compósito. Deste modo, a formação de uma interface fibra-matriz com boas propriedades é essencial, o que depende do tipo do reforço e matriz utilizados (Z. Wang et al., 2011).

3.2 Compósitos poliméricos de matriz de resina epóxi

Resinas epóxi são amplamente aplicadas na indústria de compósitos. Propriedades como elevada resistência, rigidez e principalmente tenacidade, se comparadas a outros termofixos, como poliéster e polivinil éster, fazem com que estas matrizes possam ser aplicadas em componentes que necessitem aplicações de maior performance, como na indústria aeronáutica e espacial. Devido a estas características, as resinas epóxis não se limitam somente aos compósitos, sendo também utilizadas em revestimentos, tintas de alta performance, adesivos e também na biomedicina (Alves et al., 2021; Kalita et al., 2021).

Existem vários tipos de epóxis, incluindo ciclo alifáticos, tri e tetra funcionais, novolacas e as que contêm fósforo e silício. Além disso, recentemente, resinas epóxi de base biológica obtidos de recursos naturais, como carboidratos, amido, proteínas,

gorduras e óleos foram desenvolvidas (X. Chen et al., 2020). Os epóxis à base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) e tetraglicidil metileno dianilina (TGMDA) são os mais utilizados em técnicas de fabricação de compósitos que requerem baixa viscosidade e facilidade de manuseio, como *filament winding*, pultrusão, moldagem por transferência de resina (RTM) e infusão a vácuo (Almeida et al., 2018; Maciel et al., 2021; A. A. X. da Silva et al., 2020).

A cura do epóxi é um processo complexo e a reação, com muitas etapas, não é talvez totalmente entendida atualmente (McCoy et al., 2016). Muitos endurecedores podem ser usados para este fim, porém, as aminas são os endurecedores mais comuns e difusos. Endurecedores, do tipo amina, reagem com grupamentos oxirano (anéis epóxi) através de adição nucleofílica, seguindo um mecanismo S_N2 , formando estruturas altamente reticuladas. No mecanismo de cura para termorrígidos, exemplificado na Figura 1, moléculas do pré-polímero ($X=0$) reagem com moléculas do endurecedor, formando inicialmente oligômeros de baixa massa molar. As reações prosseguem, causando o aumento do peso molecular, com a formação de cadeias mais alongadas ($X=X_{gel}$). Ocorre, então, o aumento da viscosidade e a transição sol-gel ($X>X_{gel}$). Com a quase totalidade das reações entre os grupamentos funcionais, ao final do processo de cura, a resina original, de baixa massa molecular, se transforma em uma rede polimérica tridimensional de massa molecular infinita ($X=1$).

As estruturas químicas dos principais endurecedores amínicos utilizados para a reticulação dos oligômeros das principais resinas epóxi são exemplificados na Figura 2. Dentre estes compostos, são destaque o 4,4'-diaminodifenil metano (DDM), 4,4'-diaminodifenil sulfona (DDS) e trietilenotetramina (TETA). As principais resinas epóxi são aquelas baseadas em DGEBA e TGMDA (onde n é o número de unidades repetidas) e dos principais endurecedores de amina (Figura 2).

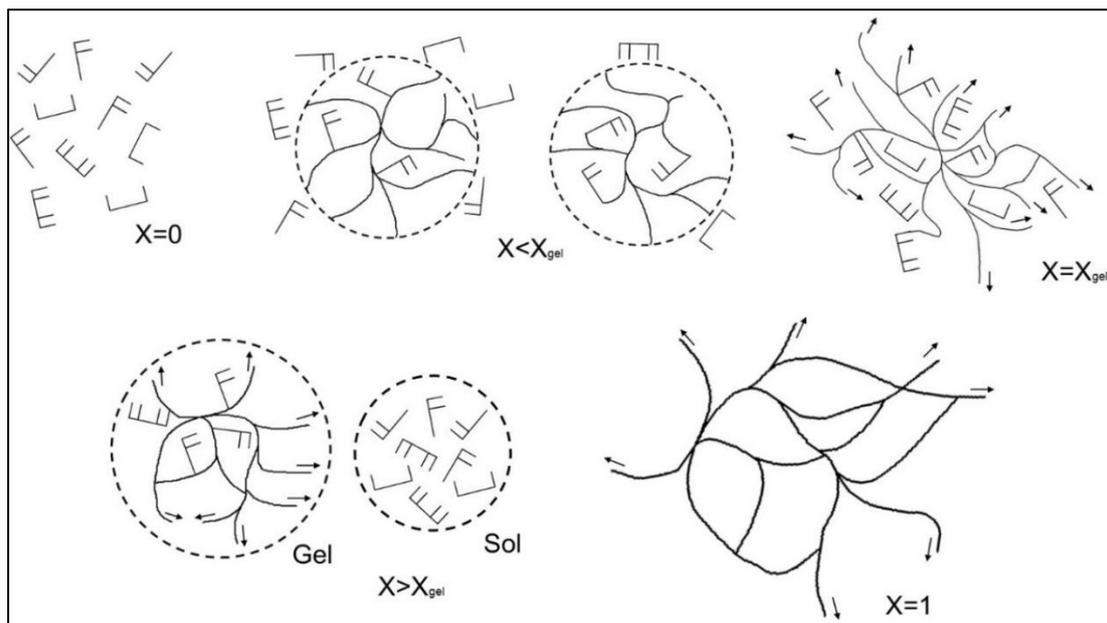


Figura 1: Processo de polimerização por adição de uma resina termorrígida.
Adaptado de: (Tcharkhtchi et al., 2015).

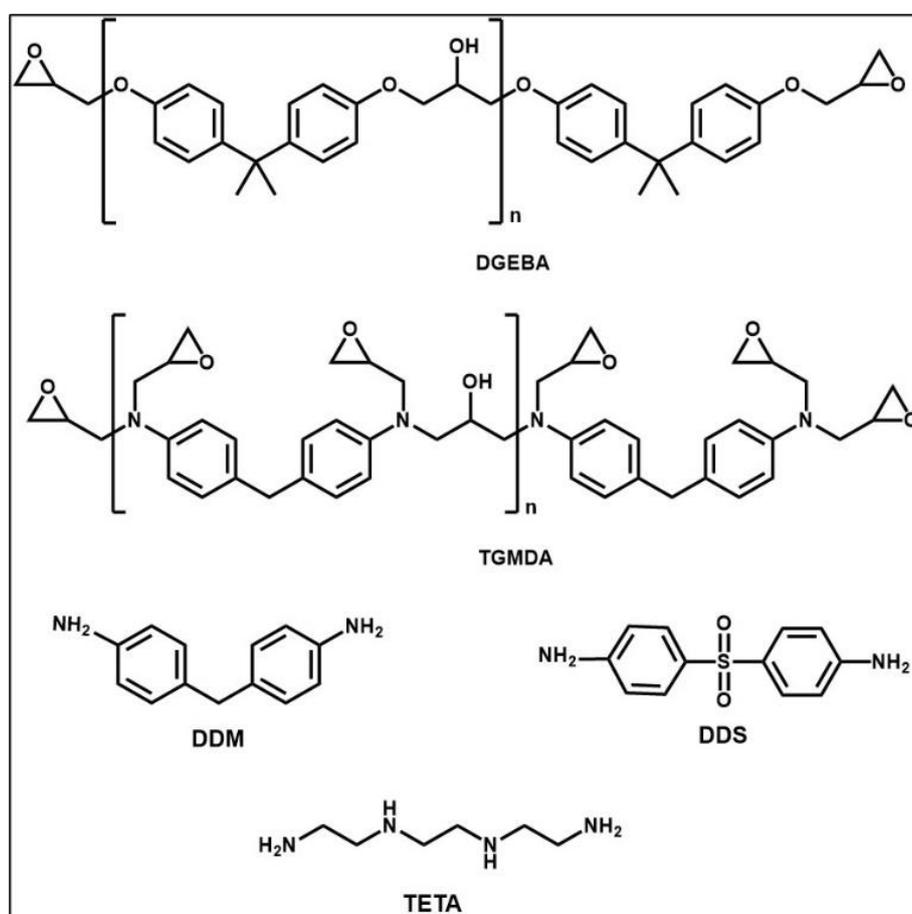


Figura 2: Estrutura química dos oligômeros epóxi DGEBA e TGMDA e dos principais endurecedores utilizados para a cura das resinas líquidas (McCoy et al., 2016).

3.3 Fibras e polpa de aramida

Em 1964, devido à escassez de gasolina, Stephane Louise Kwolek iniciou pesquisas para desenvolver uma fibra de base polimérica que fosse forte e ao mesmo tempo leve (Hollaway, 1994). Polímeros, como poli-p-fenileno tereftalato e polibenzamida, formavam um cristal líquido em solução que precisava ser derretido a 200 °C. Essa solução poderia produzir fibras finas e menos rígidas, formando cristais ainda na forma líquida. Estes experimentos, foram, portanto, pioneiros para o desenvolvimento das primeiras fibras de poliamida.

Pneus, mangueiras, produtos para proteção balística, isolamento térmico, equipamentos esportivos e na indústria aeroespacial são alguns exemplos comumente encontrados que utilizam a fibra de poliaramida, ou como reforço, para fabricação de compósitos, ou puramente na forma de tecido, para absorção de impacto. Além das excelentes propriedades térmicas (sua temperatura de degradação excede 500 °C), as fibras de aramida possuem propriedades mecânicas relevantes e, em alguns casos, superiores quando comparadas à outras fibras utilizadas em compósitos, como carbono e vidro.

A Tabela 1 apresenta as principais propriedades das fibras comumente utilizadas em compósito. Apesar do menor módulo de elasticidade da aramida, em comparação à fibra de carbono, observa-se que devido à baixa massa específica deste reforço, a resistência específica do material tende a valores de cerca de 37 e 130% maiores em comparação às fibras de carbono e vidro, respectivamente. Esta propriedade é de extrema importância quando se visa a utilização de reforços no interior de compósitos, já que este tipo de material tende a aliar alta performance com baixo peso.

Existem diferentes tipos de poliamidas aromáticas, ou poliaramidas. Entretanto, seis tipos principais são comumente comercializadas, são elas: as poli[5-amino-2-(p-aminofenil) benzimidazol tereftalamida] (SVM), copoli(pfenileno-3,4-difenil éter tereftalamida) (ODA-PPTA), poli[2,6-diimidazo[4,5-β:4',5']piridileno-(2,5-dihidroxi)fenileno] (PIPD-M5), poli(p-fenileno-2,6-benzobisoxazol) (comercialmente conhecida como Zylon) e poli(p-fenileno tereftalamida) (PPTA) (B. Zhang et al., 2021). A estrutura química das aramidas citadas está representada na Figura 3.

Tabela 1: Principais propriedades das fibras comumente utilizadas em compósitos poliméricos.

| Fibra | Módulo de elasticidade (GPa) | Resistência à tração (MPa) | Massa específica (kg/m ³) | Resistência específica (kN.m/kg) |
|---------|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| Vidro | 70 | 2200 | 2540 | 866 |
| Carbono | 380 | 2700 | 1860 | 1452 |
| Aramida | 130 | 2900 | 1450 | 2000 |

Fonte: Nomura & Masuda (2001).

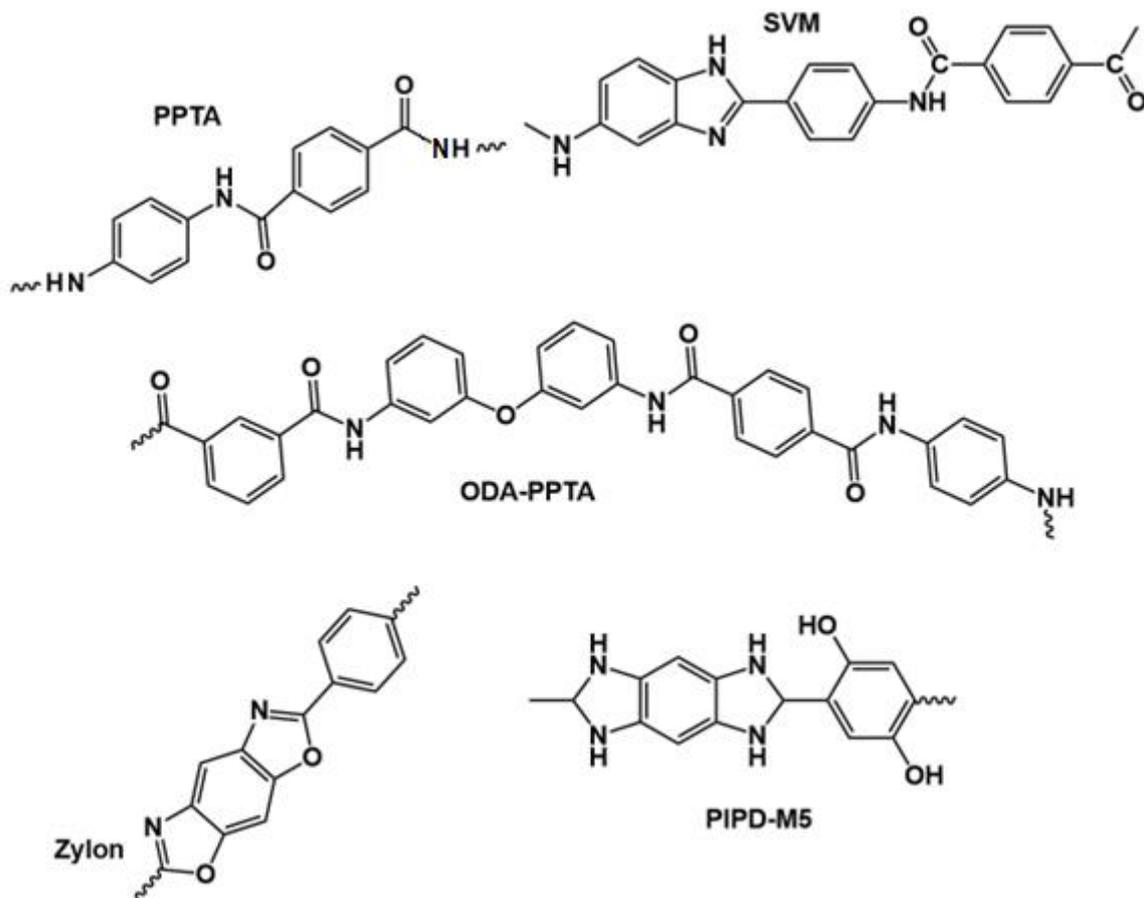


Figura 3: Estruturas químicas das principais poliamidas aromáticas comercializadas.

Adaptado de B. Zhang et al. (2021).

Observa-se que, independentemente do tipo de poliamida, existem muitos grupos aromáticos em sua estrutura química. Essa característica confere um alto grau de estabilidade térmica às fibras constituídas deste material, decompondo-se por

volta dos 425 °C, sendo também inerentemente e resistentes a chamas, tendo, por exemplo, um índice de oxigênio limitante (LOI) de 0,29. Além disso, elas podem ser usadas em uma faixa de temperatura de -200 a 200 °C, mas geralmente não são usados por períodos prolongados em temperaturas acima de 150 °C devido à oxidação. As fibras de aramida também são resistentes à maioria dos solventes, exceto ácidos e bases fortes, além de ter uma forte tendência a absorver umidade (Campbell, 2010).

A fibra de aramida mais comumente utilizada é a PPTA, cuja síntese é realizada através da poli condensação de uma diamina aromática (p-fenilenodiamina (PPD)) e cloreto de tereftaloila (TCL)). A reação, além da PPTA, possui HCl como sub produto, devendo este ser retirado para aumento da eficiência da reação, como demonstrado na Figura 4.

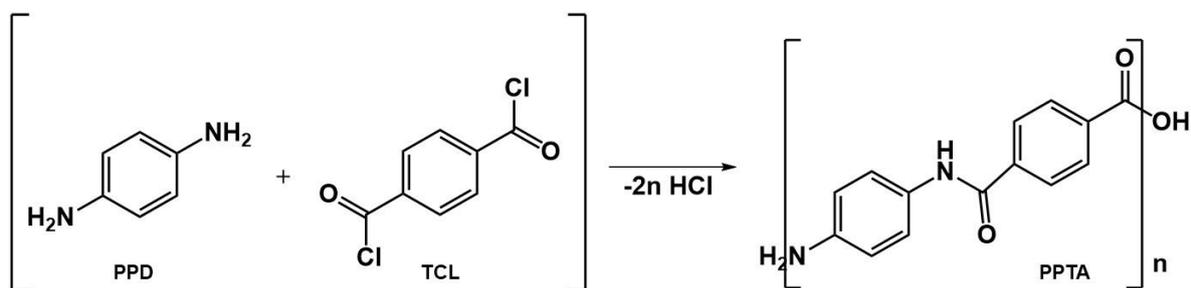


Figura 4: Reação de poli condensação entre PPD e TCL para produzir o PPTA.

Adaptado de J. M. Zhang et al.(2010).

Após sintetizado, o polímero é então dissolvido em HCl concentrado, formando uma solução “lisotrópica” (líquido cristalino). O líquido é então fiado, seguindo processo de *dry jet-wet spinning*, representado na Figura 5. Em resumo, o processo consiste na extrusão da solução por uma fieira, seguido do alongamento do filamento, passando também por um banho de coagulação. Em seguida, os filamentos são lavados, neutralizados e secos, estando, assim, prontos para confeccionar os tecidos que são utilizados comercialmente.

Como demonstrado na Figura 6, a estrutura das fibras de aramida, após o processo de *dry jet-wet spinning*, consiste em cadeias poliméricas altamente cristalinas e alinhadas, separadas em zonas ou fibrilas distintas. Os anéis aromáticos proporcionam estabilidade térmica e resultam em uma estrutura cristalina, rígida, em forma de bastão, mantida unida por fortes ligações covalentes. Além dessas ligações,

ligações de hidrogênio entre grupos carbonila e N—H, em combinação com interações de empilhamento π - π entre os anéis aromáticos fazem com que as aramidas possuam elevada estabilidade térmica e resistência específica.

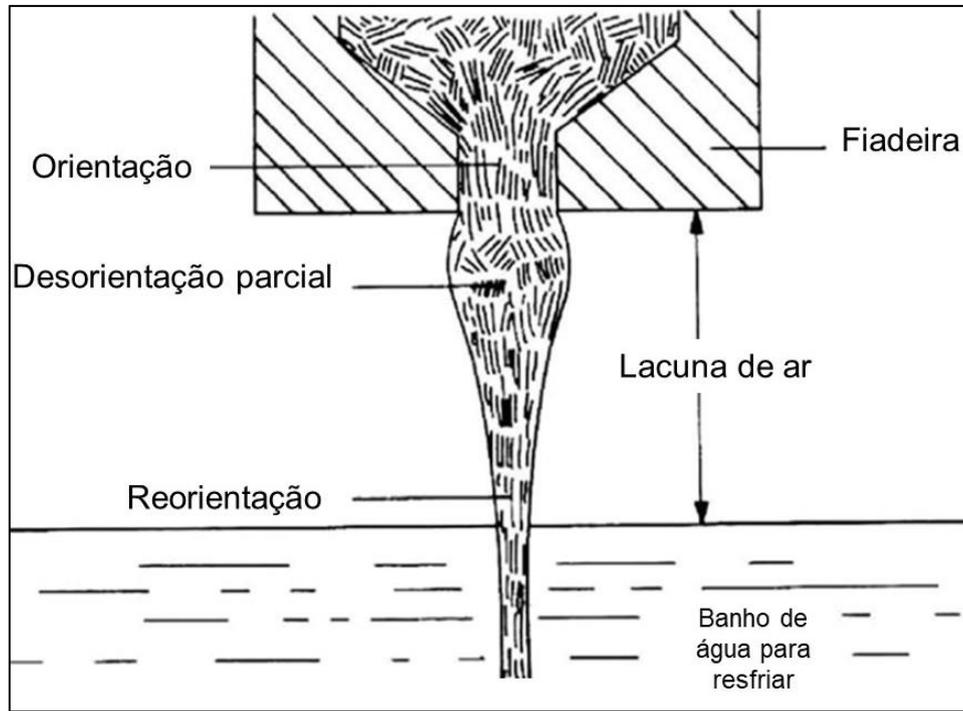


Figura 5: Processo de fiação de fibras de aramida seguindo método de *dry jet-wet spinning*, a partir de solução de aramida. Adaptado de B. Zhang et al. (2021).

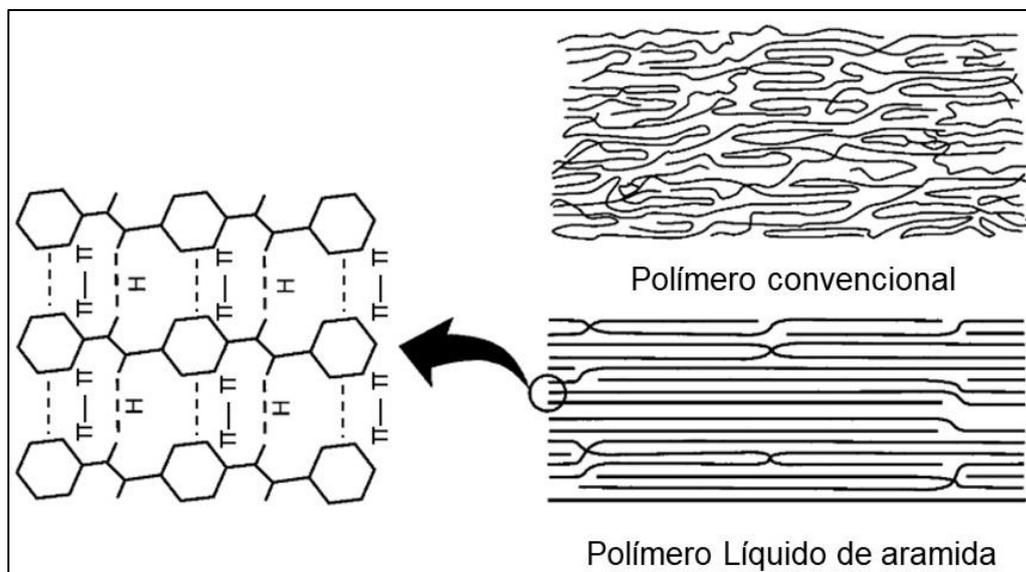


Figura 6: Polímero convencional e polímeros de aramida tipo cristal líquido. Fonte: Adaptado de Campbell (2010).

Apesar disso, devido ao elevado alinhamento das cadeias (causado pelo processo de fabricação das aramidas) falhas por desfibrilação em tensão e formação de bandas de dobra em compressão são comuns, quando compósitos com fibras são fabricados. Por exemplo, é relatado que a tensão de compressão até a falha é apenas cerca de 25 por cento do valor de tração. Como resultado, desse comportamento de compressão, o uso de fibras de aramida em aplicações sujeitas a cargas de compressão ou flexão de alta deformação é limitado.

Além das fibras, a PPTA pode ser encontrada na forma de uma outra configuração, chamada de polpa ou fibras curtas (Dupont, n.d.). A polpa de PPTA (AP) de fibra curta tem sido usada como carga de reforço em muitos materiais elastoméricos, e melhorias em propriedades em tração e resistência ao rolamento, em compostos de borrachas com AP, foram observadas para uma pequena quantidade do reforço, em compostos de pneus, quando o material é utilizado em combinação com negro de fumo (Nillawong et al., 2016; V. D. da Silva et al., 2018, 2019b, 2020, 2021).

3.4 Modificação e funcionalização de aramidas

Como discutido na seção anterior, as fibras de aramida possuem baixa interação, de sua superfície, com materiais poliméricos, independentemente se estes são predominantemente termorrígidos ou termoplásticos. Além disso, se a configuração do reforço for em forma de polpa, as ligações e interações secundárias também serão responsáveis pela elevada tendência à formação de aglomerados. Várias estratégias são relatadas na literatura para a modificação da superfície de aramidas para aprimorar a compatibilidade e interação do reforço com diferentes polímeros. Alguns deles incluem enxerto de grupos funcionais (como por exemplo, enxerto assistido por ácido/base, fluoração), métodos físicos (por exemplo, plasma, irradiação de raios γ , iniciação ultravioleta), métodos de revestimento (por exemplo, usando borracha, epóxi, polietilenoglicol) e pela deposição de nanoestruturas (por exemplo, nano partículas, nano *wiskers* e nano plaquetas) (B. Zhang et al., 2021).

Apesar da maior compatibilidade da aramida com a matriz polimérica, quando as técnicas mencionadas acima são empregadas, algumas destas estratégias são relativamente caras e/ou causam grande desprendimento físico à aramida. Esse fenômeno pode conseqüentemente diminuir as propriedades físico-mecânicas dos

reforços e, por consequência, do compósito produzido. A Figura 8 traz um exemplo das diferenças em morfologia, encontradas quando a técnica de plasma de amônia é empregada.

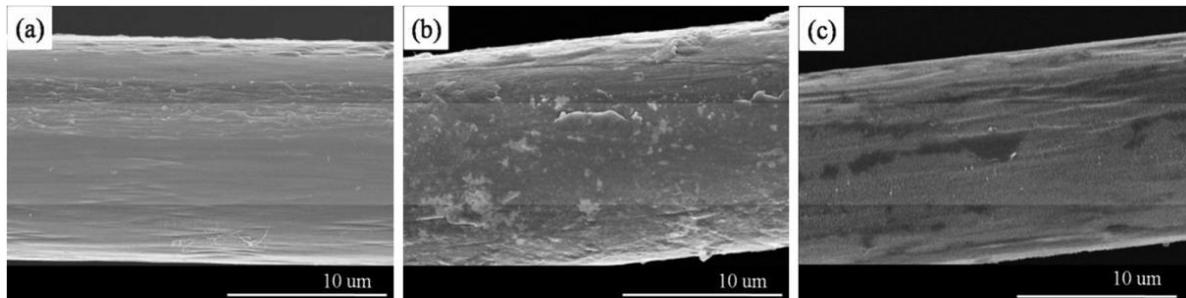


Figura 7: Morfologia da superfície das fibras de aramida (a) sem tratamento, (b) tratada com plasma de amônia com 100 W, 15 min, 30 Pa, e com (c) plasma de amônia com 200 W, 15 min, 30 Pa. Fonte: (Li et al., 2014).

Nesse sentido, Demétrio da Silva e colaboradores desenvolveram uma metodologia simples, porém eficaz para combater esse efeito adverso da tendência em formar aglomerados, das aramidas (V. D. da Silva et al., 2018, 2019a, 2020, 2021). Utilizando soluções de etanol com diferentes concentrações e tipos de líquidos iônicos, os autores relataram uma maior tendência em formar superfícies mais rugosas, e menos lisas, quando polpa de aramida foi imersa nessas soluções e o solvente evaporado, posteriormente.

3.5 Celulose e celulose micro cristalina

A celulose é o polímero natural mais abundante do planeta, e um dos recursos renováveis mais importantes da Terra, totalizando cerca de 40% da biomassa vegetal. Possui aplicações em diversas áreas, como produção de papel, filmes, explosivos baseados em nitrocelulose, materiais têxteis, entre outras. O Brasil, por sua vez, possui muitas variedades de recursos renováveis, devido às condições climáticas favoráveis e solo fértil, destacando-se, portanto, na produção de celulose (Satyanarayana et al., 2007, 2017).

A celulose está presente nas fibras vegetais, sendo a principal fonte, podendo também ser encontrada em algas. Além disso, ela pode também ser produzida por organismos vivos, como bactérias e fungos (Abdul Khalil et al., 2012). De forma geral,

a celulose é definida como uma macromolécula linear com fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o grau de polimerização, possuindo cadeia longa. Sua estrutura é comum a todo tipo de celulose, independentemente da sua origem. A Figura 8 mostra uma representação esquemática da estrutura de uma fibra vegetal genérica. Em sua estrutura, a celulose está presente na forma de celulose micro fibrilada (MFC) emaranhada entre hemicelulose e lignina. É possível observar a organização hierárquica da celulose em regiões cristalinas e amorfas (Neves, Ornaghi, et al., 2021). A partir de tratamentos químicos e mecânicos da MFC, com tratamento químicos e mecânicos é possível obter celulose nano fibrilada (NFC), celulose micro cristalina (MCC) ou nano cristais de celulose (NCC) (Pelegri et al., 2019).

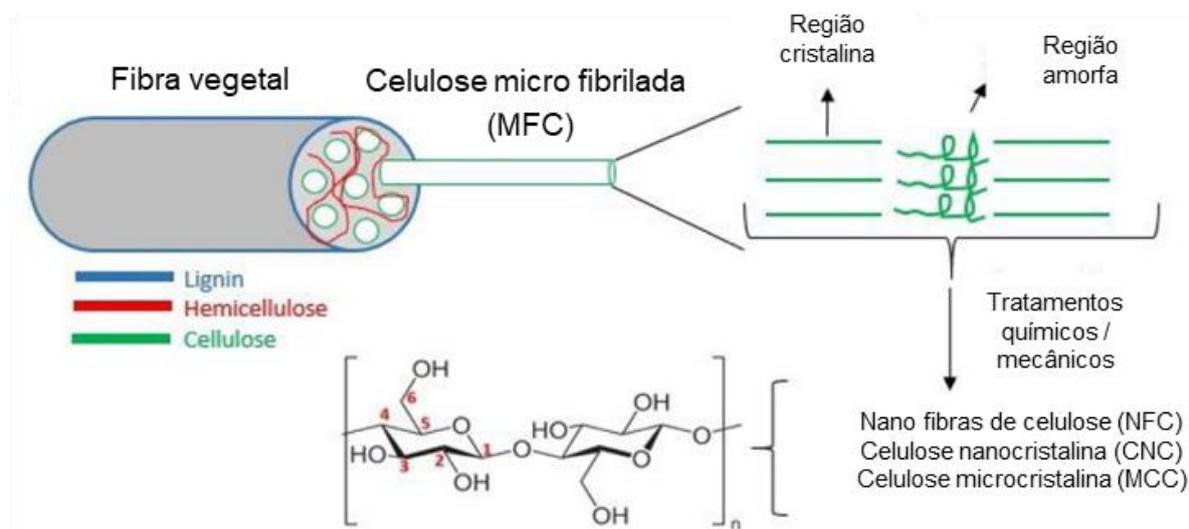


Figura 8: Representação da fibra vegetal com seus micro componentes e diferentes tipos de celulose que podem ser obtidas. Adaptado de: (Neves, Ornaghi, et al., 2021).

Existem quatro polímeros diferentes de celulose: celulose I, II, III e IV. A Celulose I, é conhecida por celulose nativa, sendo a forma estabelecida na natureza. Além disso, a celulose I pode ser encontrada em duas formas alomorfas: I_α (geralmente presente em algas e bactérias) e I_β (geralmente presente em células vegetais) (Neves, Ornaghi, et al., 2021).

A celulose II (regenerada) é a forma cristalina mais estável, provinda da recristalização ou mercerização da celulose I com hidróxido de sódio aquoso. De forma geral, a principal diferença entre estas formas é na estrutura atômica

organizacional. Enquanto a celulose I está presente em uma forma paralela, as cadeias da celulose II possuem empacotamento antiparalelo. Por fim, a celulose tipo III é obtida por tratamento com amônia de celulose I e II (produzindo III_I e III_{II}) e tipo IV é obtida por modificação química com glicerol de celulose tipo III (produzindo IV_I e IV_{II}) (Satyanarayana et al., 2017). A Figura 9 demonstra os diferentes polimorfos de celulose e diferenciação das cadeias, dependendo do tipo de celulose encontrada.

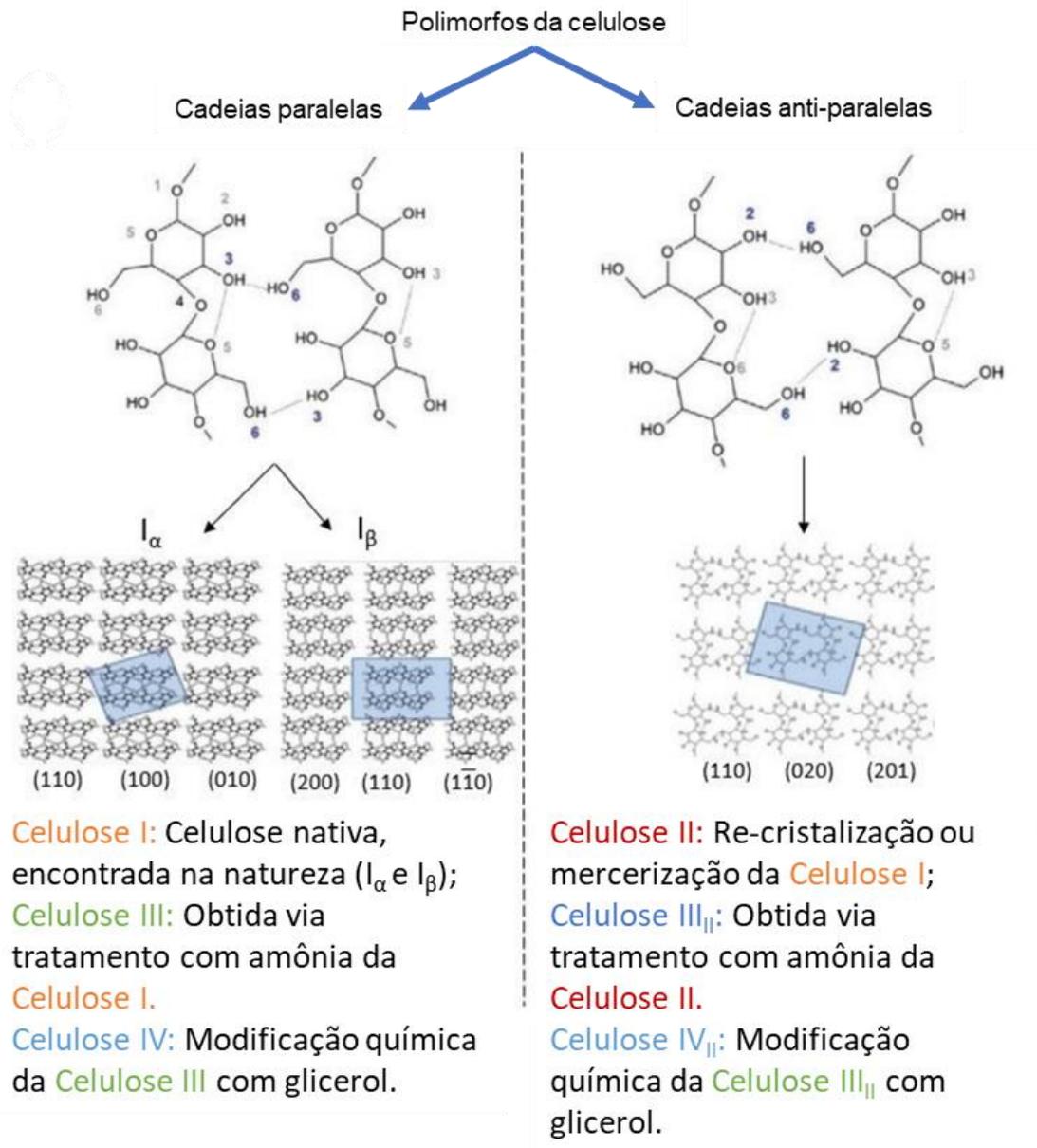


Figura 9: Polimorfos da celulose, planos cristalográficos e principais rotas para obtê-los. Adaptado de Neves, Ornaghi, et al. (2021); Pelegrini et al., (2019).

A celulose tipo I é a principal fonte para produção da MCC, sendo produzida a partir da purificação e despolimerização parcial da α -celulose. As microfibrilas que compõem α -celulose são constituídas por regiões para-cristalinas e cristalinas. A região para-cristalina é uma massa amorfa de cadeias de celulose e as regiões cristalinas consistem em feixes apertados de micro cristais em um arranjo linear rígido (Leppänen et al., 2009).

Os domínios amorfos são mais suscetíveis à hidrólise. Logo a despolimerização parcial por hidrólise ácida resulta em fragmentos mais cristalinos e mais curtos, ou seja, a MCC. A Figura 10 demonstra um diagrama esquemático da separação da MCC durante a hidrólise ácida e as regiões que são obtidas a partir do tratamento citado. Industrialmente, a MCC é produzida a partir da hidrólise do algodão e da celulose da madeira por meio de ácidos minerais diluídos seguido de moagem (Trache et al., 2016).

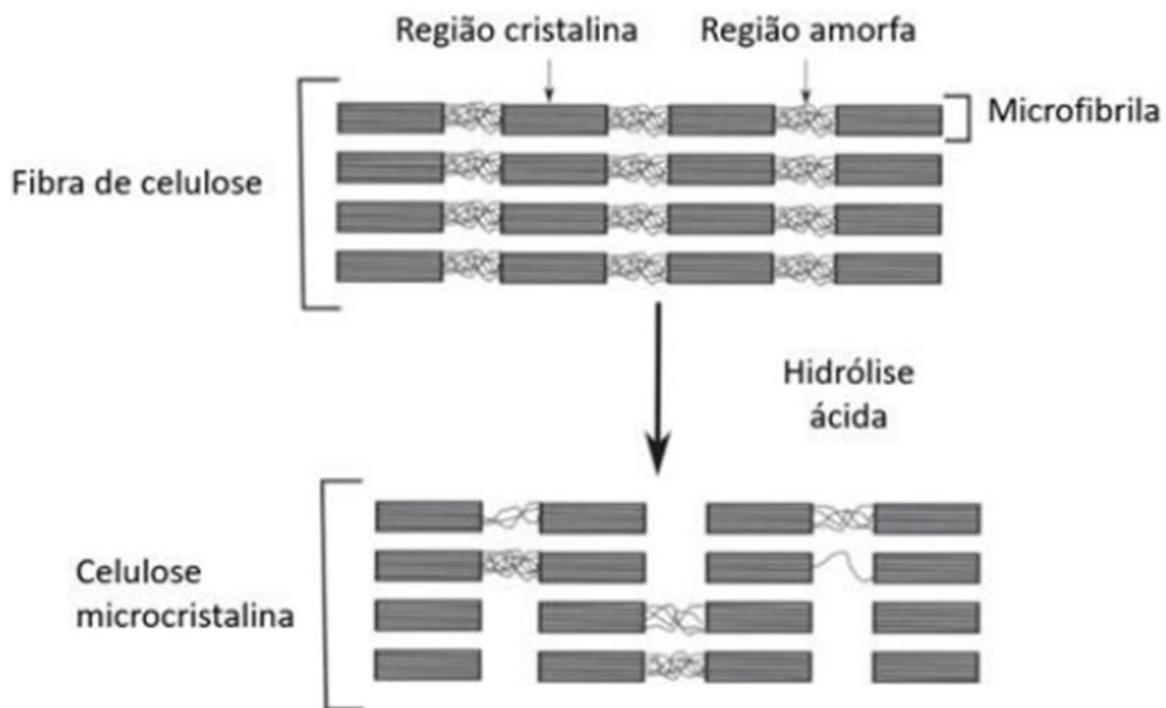


Figura 10: Diagrama esquemático da separação da MCC durante a hidrólise ácida.

Adaptado de Trache et al., (2016).

Algumas características como alta resistência, alta cristalinidade, leveza e rigidez, tornam a MCC atraente para usos em diversas aplicações industriais como reforço para materiais compósitos. Nessa linha, a MCC tem sido usada para a

melhoria de propriedades térmicas e mecânicas de compósitos termoplástico como aqueles de matriz de polietileno de baixa densidade (Mubarak & Abdulsamad, 2019), poliuretano (Q. Wu et al., 2007), poliéster insaturada (ZENG et al., 2015) e termorrígidos, baseados em matriz de epóxi (Neves, et al., 2021), poliéster insaturado (Lavoratti et al., 2015), resinas de fenol formaldeído, éster vinílicas, dentre outras (Bakri et al., 2022).

3.6 Modificação e funcionalização de celulose

Apesar dos benefícios, citados no capítulo anterior, em utilizar celulose como reforço em compósitos, algumas desvantagens desse *bio* reforço deve ser levadas em consideração. A celulose e seus derivados são extremamente higroscópicos, além da elevada incompatibilidade química com a maioria dos polímeros. Além disso, a Celobiose (unidade monomérica da celulose) apresenta elevada concentração de hidroxilas em sua superfície e, por esse motivo, formam-se muitas ligações de hidrogênio muito fortes entre cadeias adjacentes, o que favorece a aglomeração da MCC, diminuindo a dispersão desse reforço. Se uma baixa dispersão ocorrer, os agregados no interior dos compósitos podem induzir uma falha prematura e indesejável, reduzindo o desempenho global do material (Neves, Vanzetto, et al., 2021).

Dentre as modificações de superfície de celulose e seus derivados abordados na literatura, a silanização é a mais comumente utilizada. A presença de grupo multifuncional no silano fornece características únicas, como incorporação de grupo funcional ativo para outras modificações, boa adesão e conseqüentemente, melhora nas propriedades mecânicas e térmicas do material (Neves, Kerche, Zattera, et al., 2022; Neves, Zattera, et al., 2021). O reagente mais comum para este tratamento é o 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTES), que pode ser convertido em silanol via hidrólise. O silanol por sua vez, liga-se na superfície da celulose via condensação com as hidroxilas da superfície da Celobiose, deixando grupos NH_2 livres, os quais podem posteriormente reagir com grupos epóxi, formando uma interface forte. A Figura 11 mostra um diagrama da funcionalização da celulose utilizando APTES.

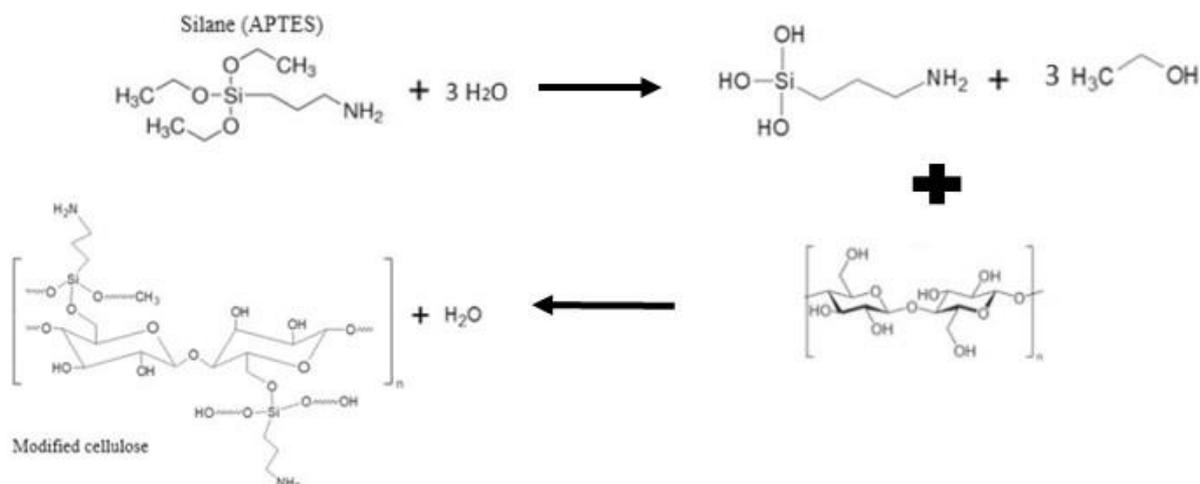


Figura 11: Diagrama esquemático mostrando as etapas da modificação da celulose com silano. Adaptado de: (Neves et al., 2020).

Além da silanização, existem métodos de oxidação da celulose, sendo o TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil) o mais aplicado. A oxidação mediada por TEMPO é realizada em solução alcalina, comumente com hipoclorito de sódio (NaClO) como oxidante primário e brometo de sódio (NaBr) como co-oxidante. A adição de NaBr gera hipobromito, que é mais reativo (OBr⁻) e acelera a oxidação. Resumidamente, o mecanismo consiste em oxidar seletivamente as hidroxilas do carbono C₆ da celulose em meio aquoso, induzindo a formação de grupos funcionais carboxílicos e aldeídos. Dessa forma, é criada uma forte repulsão eletrostática entre as fibrilas (Hosoya et al., 2018).

Outros métodos como enxerto de polímeros hiper-ramificados também são citados na literatura. Neste método, os grupos nas extremidades das cadeias poliméricas hiper-ramificadas possuem estruturas tridimensionais que podem interagir com grupos funcionais da epóxi, melhorando efetivamente a compatibilidade reforço/matriz. Polímeros hiper-ramificados, como a poliamida aromática, geralmente são enxertados na superfície da fibra ou celulose por meio de reações químicas. Também é possível enxertar polímeros como a polietilenoimina (PEI) em celulose. O PEI é um polímero ramificado com muitos grupos amina em suas cadeias e, comparado a outros agentes de acoplamento, possui densidade de amina muito maior, sendo, portanto, capaz de reagir com epóxi (Luo et al., 2016). A Figura 12 exemplifica a metodologia por enxerto de polímero na superfície da celulose.

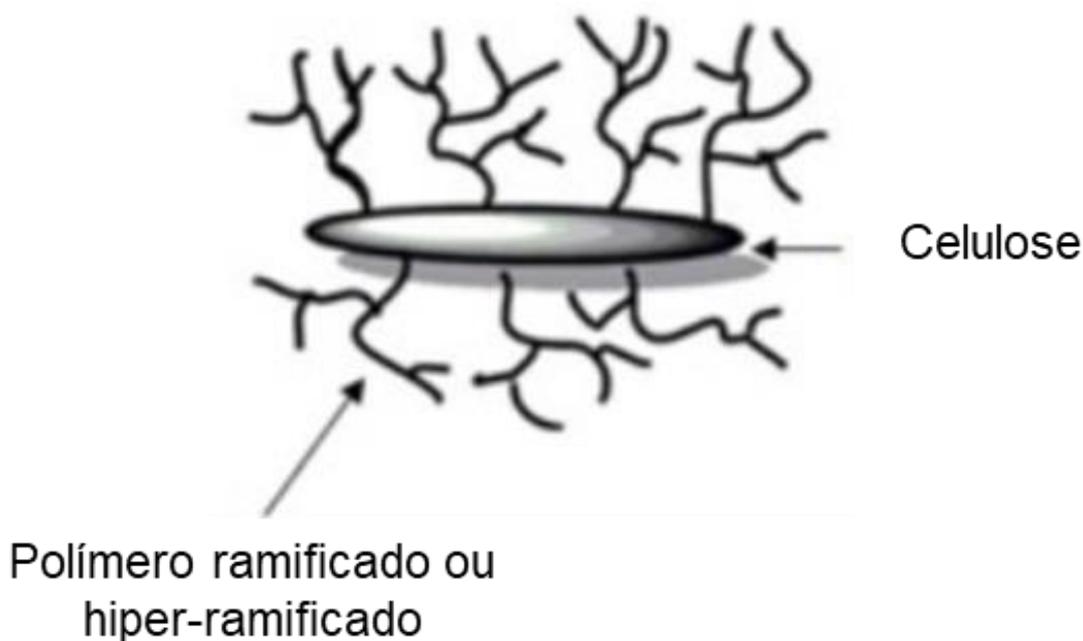


Figura 12: Exemplificação de polímero hiper-ramificado enxertado na superfície da celulose. Adaptado de: (Luo et al., 2016).

3.7 Líquidos iônicos

Na primeira metade do século XX, Paul Walden, buscava sintetizar sais líquidos, em temperatura ambiente. Desenvolvendo, portanto, o nitrato de etilamina, $[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$ (ponto de fusão $\approx 12^\circ\text{C}$) (Welton, 2018). A mesma substância reapareceu na literatura em 1981 em um estudo realizado por D. F. Evans. Em seu manuscrito, os autores destacaram a potencial aplicação destas substâncias como solventes orgânicos “ambientalmente amigáveis” (Evans et al., 2002).

Por serem bons solventes para uma gama de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos, os LI encontraram espaço em aplicações como eletrólitos, surfactantes e compatibilizantes de nanopartículas e plastificantes. Além destas aplicações, os LI atuam também em áreas como eletrodeposição de metais, catalisadores, processamento de biomassa, captura de CO_2 e outros gases e, mais recentemente, para síntese de *vitrímeros*, de base epóxi, um termorrígido reciclável (Falireas et al., 2021).

Líquidos iônicos são definidos como sais orgânicos, compostos de cátions e ânions, assim como sais inorgânicos. Entretanto, devido à molécula orgânica, estas substâncias apresentam ponto de fusão de 100°C ou inferior, sendo muitos deles

líquidos, à temperatura ambiente (Singh & Savoy, 2020). Existem diversos tipos de LI, sintetizados das mais diversas formas, utilizando-se de diversas metodologias e matérias primas. Alguns destes sais são apresentados na Figura 13.

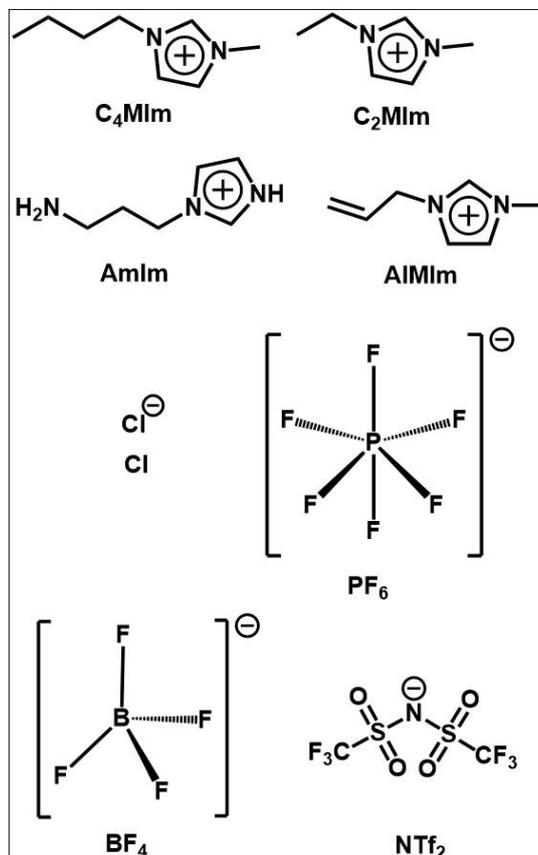


Figura 13: Alguns exemplos de cátions e ânions utilizados como líquidos iônicos.

Os LI podem interagir com outras entidades químicas através de uma variedade de interações intermoleculares. No caso dos polissacarídeos citados, os átomos de hidrogênio mais ácidos C₂-H, C₄-H e C₅-H podem romper a rede de ligações de hidrogênio entre as cadeias polissacarídicas adjacentes, especialmente o C₂-H, o hidrogênio com maior característica ácida. Em seguida, os derivados de celulose podem ser modificados, dissolvidos ou parcialmente dissolvidos pelos LI. Algumas aplicações desses polissacarídeos em solução de LI, ou modificados, incluem a fabricação de géis de íons à base de celulose, compósitos à base de celulose e fibras eletrofiadas, andaimes compostos à base de celulose e filtros de ar.

Além da utilização dos sais para dissolver produtos com elevada polaridade, os LI podem ser empregados para substituição de reagentes tóxicos, utilizados na síntese da PPTA, como a *N*-metilpirrolidona (NMP). Da mesma forma que

mencionado acima, para os polissacarídeos, a elevada polaridade dos LI, diminui as interações de hidrogênio e empilhamentos do tipo π , o que possibilita a fabricação das fibras por *eletrospinning* ou técnica similar. Além disso, os cátions imidazol desempenham um papel essencial na gelificação da mistura de reação e permitem que a reação de poli condensação continue em estado de gel (Dewilde et al., 2017, 2018). A Figura 14 demonstra o mecanismo de dissolução da PPTA utilizando LI com cátion imidazol.

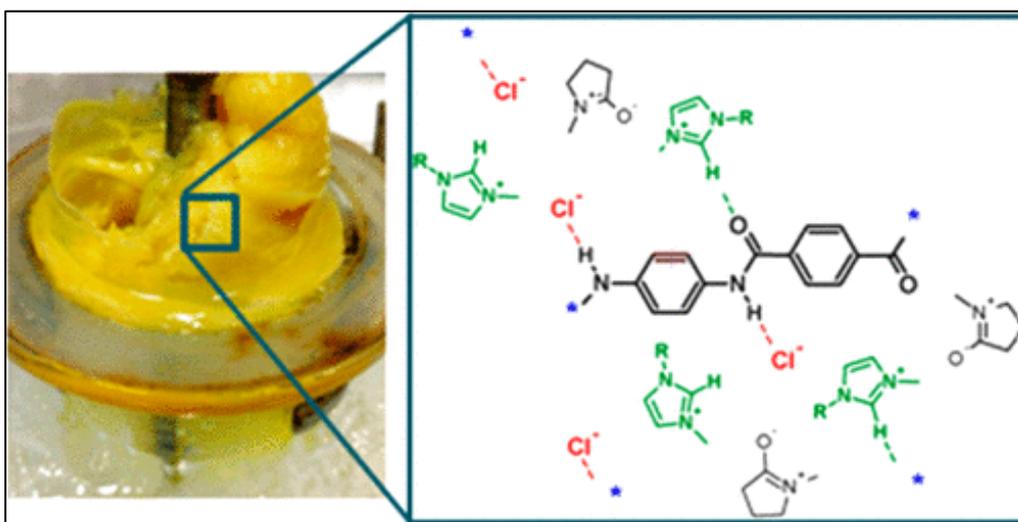


Figura 14: Possível mecanismo de interação das moléculas de PPTA com um líquido iônico de cátion imidazol (verde) e *N*-metilpirrolidona (NMP) (preto).

Adaptado de: (Dewilde et al., 2017, 2018).

3.8 Líquidos iônicos como modificadores de polímeros termorrígidos, fibras e reforços

De fato, muitas áreas vêm utilizando LI, com os mais diferentes intuitos e objetivos. Campos de pesquisa como medicina, farmacologia, catálise, captura de CO₂, química verde e química de polímeros são alguns exemplos do uso destes sais. Além disso, devido à alta polaridade, LI podem ser utilizados como solventes “verdes” para polissacarídeos, como celulose e quitina (Ghandi, 2014).

Existem poucos estudos sobre o uso de LI para funcionalizar cargas lignocelulósicas e polissacarídicas utilizadas como reforços em compósitos à base de epóxi. Gindl-Altmutter et al. (2012) apresentaram um novo método para fabricar um compósito totalmente de celulose (ACC), aplicando esteira de linho e fibras não

tecidas de *Liocel*. **C₄MImCl** foi escolhido para solubilizar seletivamente as fibras. Compósitos linho/epóxi e liocel/celulose foram preparados e as propriedades mecânicas do ACC e dos compósitos à base de epóxi foram comparadas.

Os autores relataram resultados semelhantes para resistência à tração e módulo. Apesar disso, relataram uma integridade prejudicada das fibras de linho tratadas com LI, o que causou um impacto negativo no desempenho mecânico dos compósitos. Como consequência, o tratamento com LI precisou ser otimizado para evitar danos às fibras. De fato, como conforme apresentado por Işık et al. (2015), a celulose e outros polissacarídeos podem ser dissolvidos em vários LI e cada um deles apresenta tempo de imersão e temperatura específicos para dissolução completa. Assim, uma metodologia adequada que possibilite a fabricação de ACC com características melhoradas demanda mais pesquisas.

Hameed et al. (2015) apresentaram um método para produzir uma mistura de DGEBA e celulose microcristalina (MCC), previamente dissolvida em **C₄MImCl**. 4,4'-Metilenodianilina foi utilizado como endurecedor e a quantidade de LI foi mantida em 40% em massa em relação à DGEBA. Amostras com 5–40% em massa de MCC foram moldadas por casting em moldes pré-aquecidos. Os compósitos eram transparentes até 10% em peso de MCC, indicando homogeneidade macroscópica. Compósitos termofixos flexíveis foram produzidos devido à baixa densidade de reticulação da epóxi, como consequência da alta quantidade de LI (Fonseca et al., 2020). Os compósitos com maiores teores de MCC apresentaram menor T_g e aqueles com 10% em peso apresentaram incrementos em propriedades físico-mecânicas. De acordo com Fonseca et al. (2020), a formação de ligações de hidrogênio entre LI e endurecedores alifáticos pode diminuir a velocidade de cura das resinas epóxi.

Outro importante polissacarídeo com características cristalinas é a quitina, que possui estrutura química semelhante à da celulose (Kurita, 2001). Wang et al., (2020) utilizaram 1% em massa de **C₂MImAc**, visando melhorar a dispersão dos nano-*wiskers* de quitina (CNW) e utilizaram este LI como endurecedor de uma resina epóxi baseada em DGEBA. Os compósitos produzidos com 0,75–3% em peso de CNW eram transparentes e apresentavam propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas melhoradas em comparação com o epóxi puro, especialmente aquele com 2% em peso de CNW.

A celulose e a quitina apresentam um monômero com estrutura química similar, como mostra a Figura 15, respectivamente. O LI pode diminuir as ligações de

hidrogênio entre as cadeias e melhorar a dispersão das cargas. Além disso, devido à nuvem π do cátion imidazólico, o LI pode interagir com anéis aromáticos DGEBA através do empilhamento π – π e promover uma interface com alta afinidade química, melhorando também a dispersão de cargas por ligações não covalentes.

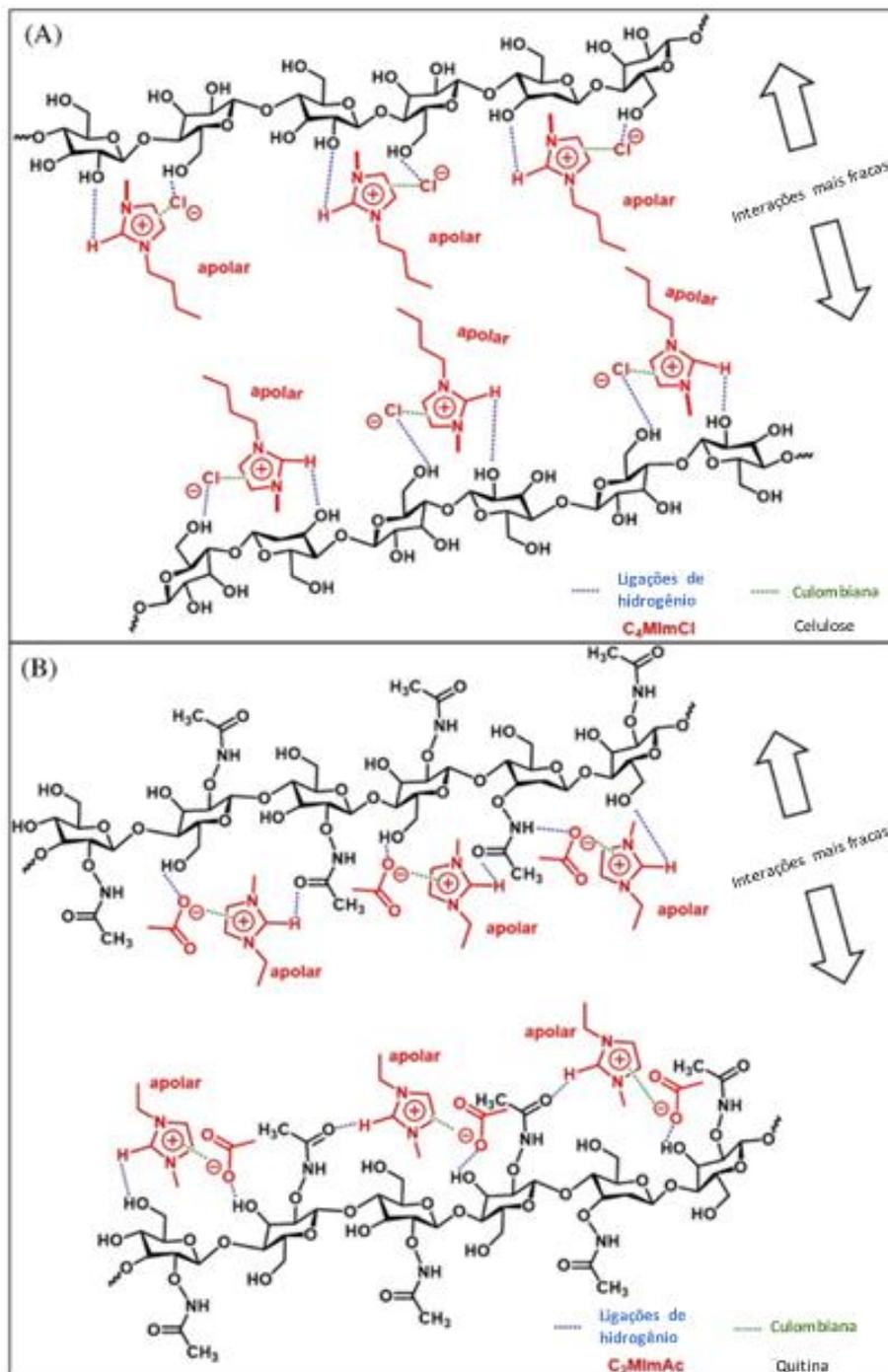


Figura 15: Possíveis interações de LI com cadeias de celulose (a) e quitina (b) quando altas quantidades de LI são usadas para dissolver esses reforços. Adaptado de (Hameed et al., 2015; J. Wang et al., 2020).

Além das características relacionadas à solubilidade das mais diversas substâncias, os líquidos iônicos, devido aos seus diferentes íons, podem ser utilizados como endurecedores e formadores da estrutura reticulada dos mais diversos polímeros. A resina epóxi é um destes exemplos e o mecanismo referente à sua cura, utilizando um líquido iônico genérico é representado na Figura 16. Três mecanismos são relatados na literatura para este fim, sendo eles: ataque nucleofílico do ânion, próximo à temperatura ambiente, quando algum sal com cátion imidazólico é utilizado, ou em temperaturas mais altas, quando o anel imidazólico não está presente. Este mecanismo com velocidade de reação menor, comparado aos outros aqui descritos (Figura 16c).

A Figura 16b representa o mecanismo de desprotonação do anel imidazólico (se presente), quando o aquecimento por volta de 60 °C é empregado, para a cura. Por fim, a Figura 16c representa a de alquilação do anel imidazólico, em temperaturas por volta dos 100°C e subsequente ataque nucleofílico do anel epóxi. Este último mecanismo provavelmente ocorre quando o conteúdo de líquido iônico, com cátion imidazólico, é maior que 1 phr (Binks et al., 2018; Zhou et al., 2005). Vale ressaltar também que os mecanismos acima descritos, além da temperatura, também são influenciados pela força nucleofílica do ânion do sal, que depende diretamente do caráter de base de Lewis do mesmo (Carvalho et al., 2009).

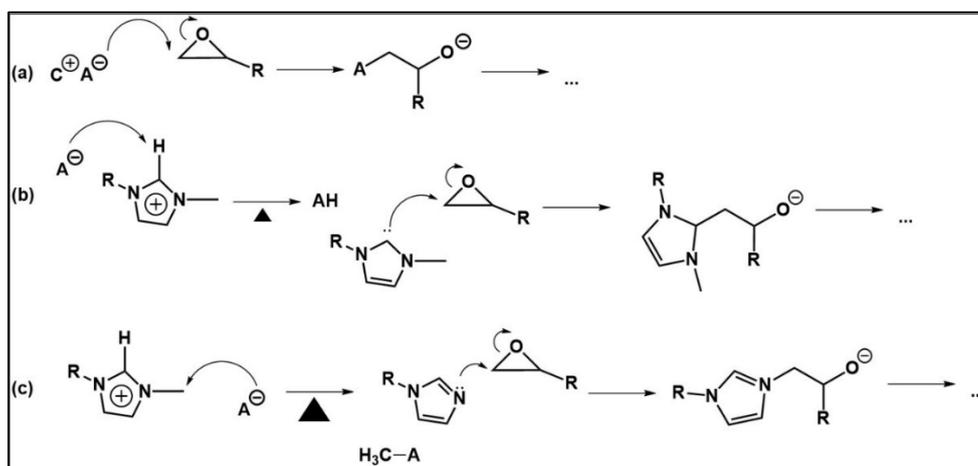


Figura 16: Possíveis mecanismos de cura de resinas epóxi, usando LI. (a) ataque nucleofílico do ânion; (b) desprotonação do anel imidazólico e (c) desalquilação do anel imidazólico. Adaptado de (Binks et al., 2018; Fonseca et al., 2020; J. Wang et al., 2020; Zhou et al., 2005).

Além da utilização para modificação e síntese de resinas, a utilização de LI foi reportada como uma alternativa promissora para modificação de fibras e reforços orgânicos. Em trabalhos anteriores, a modificação, com LI, da polpa de aramida foi reportada com sucesso, visando uma interação aprimorada com diferentes matrizes.

Silva et al. (2020) prepararam compósitos de borracha nitrílica de butadieno hidrogenada (HNBR), utilizando-se 1, 5 e 10 phr de polpa, tratadas ou não com LI (correspondendo a 1% em massa, em relação à polpa), para as formulações. Além disso, as formulações foram comparadas com uma comercial, contendo alto teor de negro de fumo (40 phr) e, também, híbridos com negro de fumo e polpa foram estudados. Os LI escolhidos no trabalho foram o Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (**C₄MImCl**) ou Cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio (**HO₂CC₁MImCl**) (Figura 17).

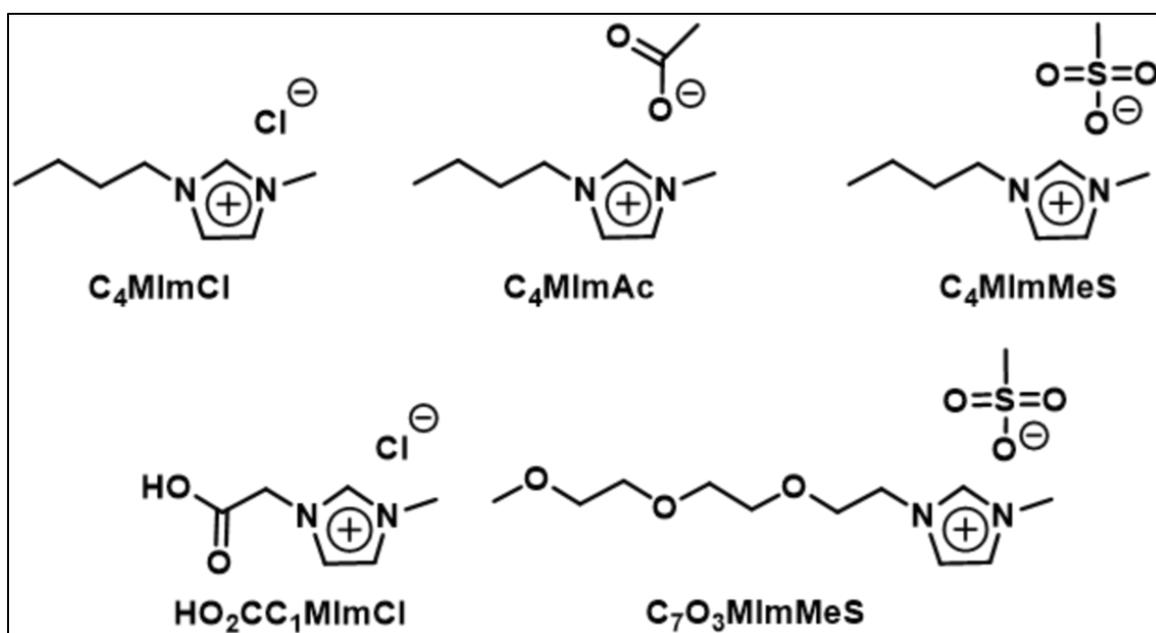


Figura 17: Estrutura química dos LI utilizados como modificadores de polpas de aramida para utilização como reforço em borracha e espumas rígidas de poliuretano (**C₄MImCl**, **C₄MImMeS**, **HO₂CC₁MImCl** e **C₇O₃MImMeS**) (Kerche et al., 2021; Moraes et al., 2020; V. D. da Silva et al., 2018, 2019b, 2020) e os explorados neste estudo específico (**C₄MImCl** e acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (**C₄MImAc**)).

Como resultados, os autores reportaram que, os compósitos isentos de negro de fumo, preparados a partir de polpa de aramida tratada com **HO₂CC₁MImCl**,

apresentaram um módulo de elasticidade, a 100% de deformação, cerca de 180% maiores, comparados à HNBR sem reforço. Além disso, maiores deformações na ruptura e menor inchamento foram observados, para os compósitos com polpa de aramida tratada, comparados aos compósitos com polpa não tratada.

Além da maior rugosidade das fibras, promovida pelo uso do LI, as diferentes interações químicas, que ocorrem na interface da fibra/borracha, têm relevante influência para a maior interação entre o reforço e a matriz, conforme ilustrado na Figura 18.

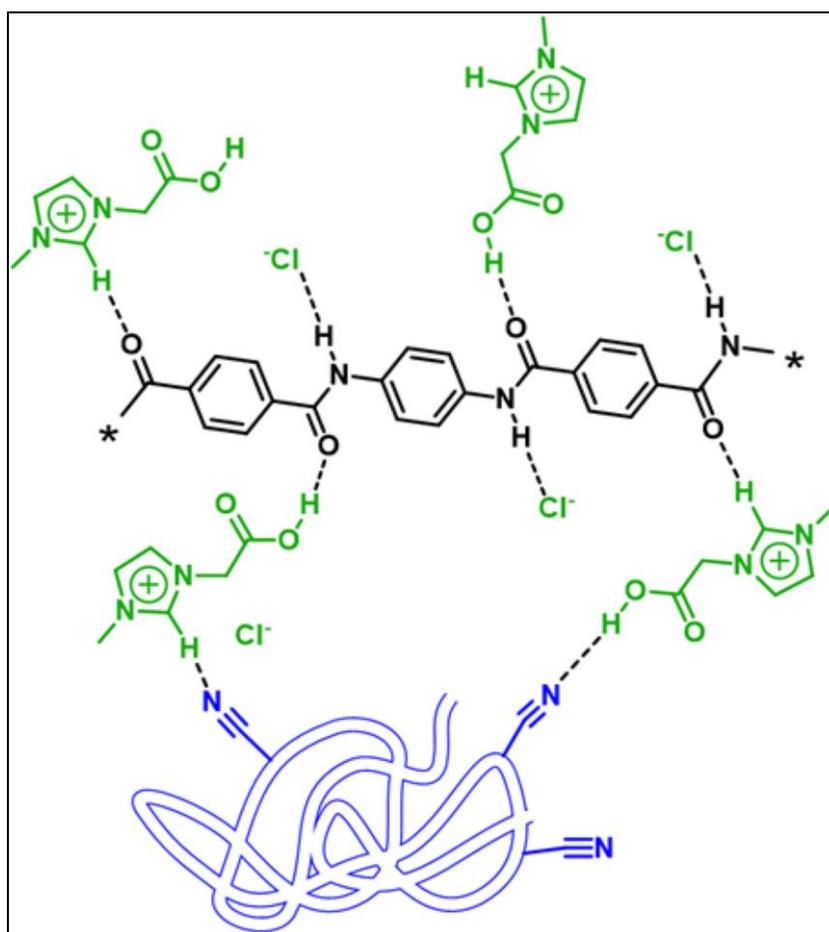


Figura 18: Representação esquemática das interações propostas entre **HO₂CC₁MImCl** (verde), AP (preto) e HNBR (azul). Adaptado de: (V. D. da Silva et al., 2020).

Em outro estudo, as mesmas polpas tratadas acima, com os sais **C₄MImCl** e **HO₂CC₁MImCl** foram utilizadas como reforço em espumas rígidas de poliuretano, utilizando três frações em massa, em relação às espumas (i.e., 0,1, 0,5 e 1,0%) e

foram produzidos pelo método de expansão livre (Kerche et al., 2021) Os resultados mostraram que o LI promoveu uma melhor interação entre as polpas e o sistema PU, o que aumentou a reatividade global do sistema polimérico, o que conferiu maior anisotropia celular. Além disso, a maior desfibrilação das polpas, favoreceu o ancoramento dos reforços pelo sistema polimérico e aumentos a presença da PPTA no interior celular das espumas, o que é primordial para incrementos em propriedades térmicas e mecânicas de compósitos celulares

Esses fatores foram os principais responsáveis pelo aumento em propriedades térmicas e mecânicas das espumas. Em comparação com as espumas sem reforço, foram alcançados aumentos notáveis de aproximadamente 50 e 20% no módulo de compressão e resistência, respectivamente. Além disso, a estabilidade térmica das espumas, a elevadas temperaturas, aumentou, o que também pode estar relacionado com a maior interação entre o polímero e os reforços modificados (Xu et al., 2018).

Silva et. al.(2018) prepararam compósitos de borracha de estireno-butadieno (SBR) por “solvent-casting” e polpas de aramida, tratadas ou não com LI, foram utilizadas como reforço. Os sais utilizados foram **C₄MImCl**, **C₇O₃MImMeS** e **C₄MImMeS** em teores de 0.5, 1.0, and 2.0 wt %, em relação à massa de polpa. As borrachas foram reforçadas com 5 phr das polpas tratadas, ou não. Como principais resultados os autores reportaram as melhores características para o compósito com 5 phr de polpa de aramida e 1% em massa de **C₄MImCl**. Menores graus de inchamento, para os compósitos com fibra de aramida tratadas com LI (341%), foram relatados, em comparação para os compósitos com polpa sem tratamento (410%). Além disso, maior resistência à tração (2,48 MPa), 340% superior ao SBR puro (0,73 MPa) e 25% superior ao compósito SBR com polpa não tratada (2,05 MPa).

De fato, como apresentado, o tratamento de polpas de aramida, com soluções de LI em etanol representa uma metodologia simples, porém eficaz, para o preparo de compósitos com propriedades de interface aprimoradas. A Figura 19 apresenta algumas imagens, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de polpas tratadas com diferentes tipos de sais.

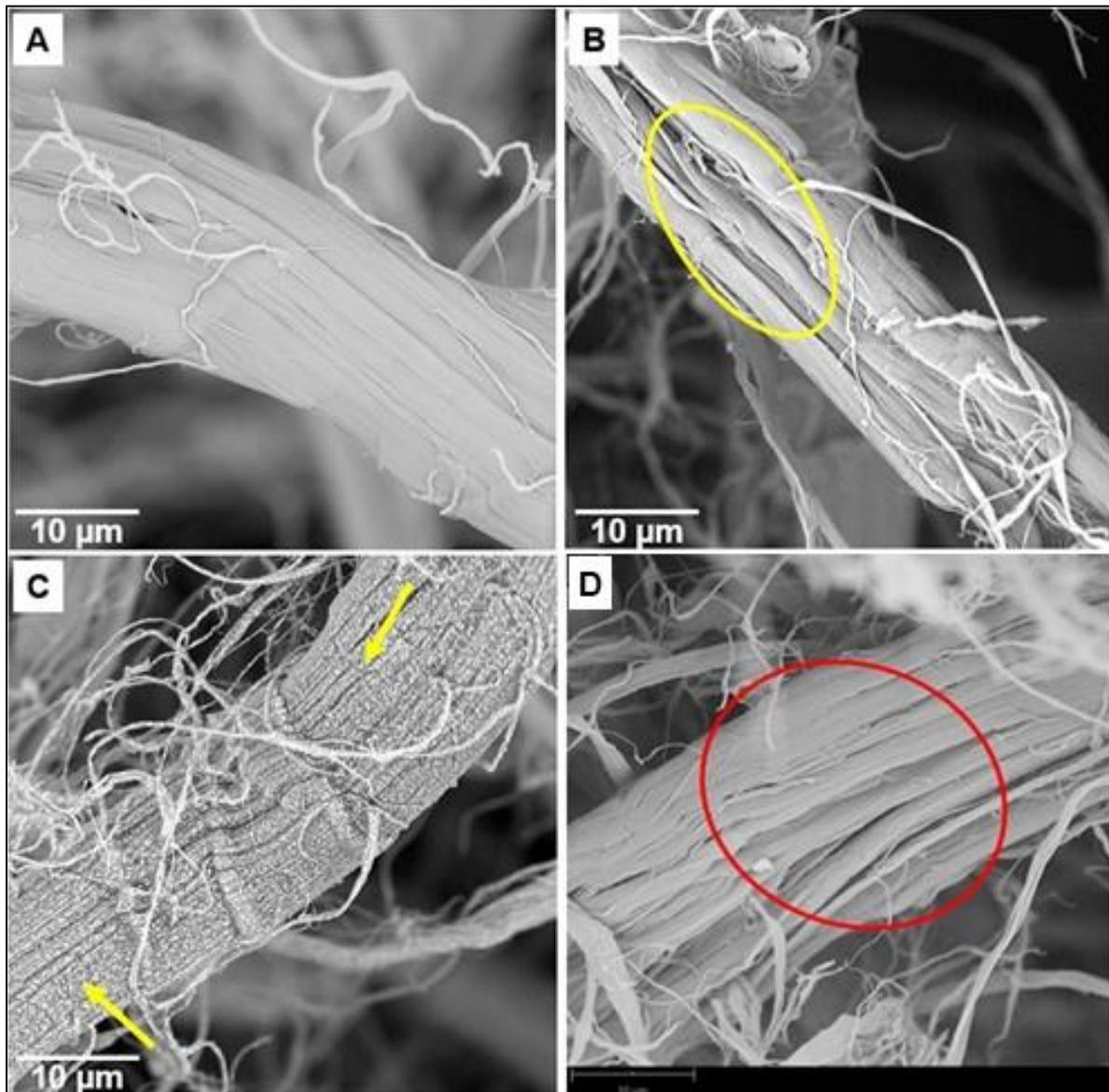


Figura 19: Efeito de diferentes tipos de LI sobre a morfologia da superfície de polpa de aramida tratadas com soluções em etanol de (a) sem tratamentos, (b) tratadas com 1 % em massa de **C₄MImCl**, (c) tratadas com 1 % em massa de **HO₂CC₁MImCl** e (d) tratadas com 0.5 % em massa de **C₄MImMeS** em relação à massa de polpa de aramida.

Apesar dos diversos benefícios, confirmados pela utilização de LI para a modificação de polpas de aramida, a avaliação de teores acima de 2 % em massa, em relação à polpa, ainda não foi estudada. Além disso, não há estudos que envolvam a incorporação do reforço modificado em matriz de resina epóxi, curadas com endurecedor de base amina, para obtenção de compósitos aprimorados.

Além do gap de estudo relacionado à avaliação da modificação da polpa de aramida mencionado acima, foi encontrado apenas um artigo sobre a utilização de LI para modificação de fibras vegetais (Linho e Lyocell), para fabricação de compósitos com propriedades melhoradas. Sendo assim, como caráter inovador, esta tese também traz como parte o estudo da modificação de celulose microcristalina com diferentes LI para utilização em compósitos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados neste estudo foram:

- Resina epóxi comercial DGEBA AR260[®] (viscosidade complexa de 1350 mPa.s e densidade de 1,16 g/cm³ a 25 °C) e endurecedor trietilenotetramina (TETA) AH260[®] (viscosidade complexa de 220 mPa.s e densidade de 0,98 g/cm³ a 25 °C) adquiridos da Barracuda Co. (São Paulo, Brasil).
- MCC (diâmetro de cerca de 20 µm, densidade 1,5 g/cm³, temperatura de ignição de 232 °C, pH 7,0002 (100 g/L, H₂O, 20 °C)).
- Polpa de aramida doada pela Dupont[®] e, segundo o fabricante, apresentam comprimento de 0,5–1 mm e densidade aparente de 48–160 kg.m⁻³.
- Os LI **C₄MImCl** e **C₄MImAc** (Figura 17) usados como adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). Procedimentos da literatura foram seguidos para sintetizar cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio (Gisbert et al., 2018), cloreto de 1,3-dicarboximetilimidazólio (Gisbert et al., 2018) e cloreto de 1-(2-hidroxi-etil)-3-metilimidazól (Lu et al., 2018), **(HO₂CC₁)MImCl**, **(HO₂CC₁)₂MImCl** e **C₂OHMImCl**, respectivamente. A Figura 20 representa as estruturas químicas dos LI utilizados para modificação da AP e MCC.

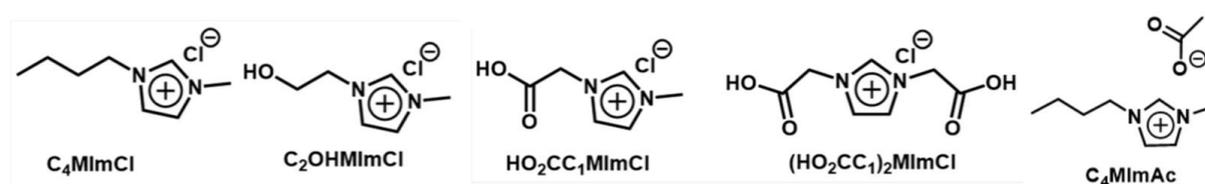


Figura 20: Estruturas químicas dos LI utilizados para modificação das AP e MCC.

Os espectros de RMN dos LI mencionados acima e de cada mistura de LI + endurecedor TETA foram registrados em um equipamento Bruker (400 MHz), modelo Avance I à temperatura ambiente. Os desvios químicos para este estudo são reportados em ppm e referenciados ao sinal do solvente residual (ou seja, DMSO-*d*6 = 2,50 (para ¹H)).

4.2 Tratamento e caracterização da polpa de aramida e celulose micro cristalina

O tratamento das polpas de aramida (AP) seguiu a metodologia de trabalhos anteriores, utilizando-se soluções de etanol, com LI previamente dissolvido. A massa correspondente a 5% em massa de **C₄MImCl**, **C₄MImAc**, **(HO₂CC₁)MImCl** e **(HO₂CC₁)₂MImCl** em relação à massa de AP foi empregada (Moraes et al., 2020; V. D. da Silva et al., 2018, 2019a, 2020). A solução de etanol + LI + polpa de aramida foi colocada em banho ultrassônico a 50°C por 30 min e deixada para evaporar o solvente por 24 h em temperatura ambiente. Após isso, a polpa, ainda levemente húmida, foi colocada em estufa a vácuo por 12 h a 110°C. A polpa de aramida após tratamento com os LI possui aspecto visualmente inalterado, sendo, portanto, caracterizações microscópicas e analíticas para melhor entendimento do efeito do tratamento com os LI.

A eficácia dos tratamentos com os quatro LI mencionados na seção anterior foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Um analisador termogravimétrico da TA Instruments Q50 (New Castle, EUA) foi usado para determinar o conteúdo aproximado de LI adsorvido na polpa. Uma única análise foi realizada, com cerca de 10 mg de amostra. Uma rampa de aquecimento de 20°C/min, de 35 a 800°C em atmosfera de N₂ foi utilizada para a análise. O FTIR, na faixa de infravermelho médio (4000-500 cm⁻¹), foi realizado em um espectrômetro Spectrum 1000 da Perkin Elmer.

Por fim, as superfícies das polpas comercial ou tratadas com LI foram analisadas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo Phenom ProX Desktop, com aceleração de 15 ou 10kV.

Para os tratamentos da MCC. Previamente foi estudada a concentração de LI que proporcionaria melhores características térmicas, morfológicas e estruturais para fabricação dos compósitos com MCC modificadas. Para isto, soluções de etanol contendo 4, 8, 16 e 32% em massa de **C₄MImCl** em relação à massa de MCC foram preparadas. Essas misturas foram colocadas em banho ultrassônico (50-60 Hz) a 50 °C por 30 min, deixadas evaporar o solvente por 48 h em temperatura ambiente e depois colocadas em estufa a vácuo por 12 h a 60 °C. Posteriormente, 1% em massa de soluções de etanol contendo **C₄MImCl**, **(HO₂CC₁)MImCl**, **(HO₂CC₁)₂MImCl** e

C₂OHMIImCI foram utilizadas para modificação da MCC e posterior incorporação nos compósitos.

A estrutura química do **C₄MIImCI** e sua interação com a MCC foram estudadas por RMN em equipamento Bruker (400 MHz), modelo Avance I, à temperatura ambiente. Os LI ou a MCC tratada com LI foram totalmente dissolvidos em uma solução de Dimetil Sulfóxido (DMSO) antes da análise. Os desvios químicos são dados em ppm e referenciados ao sinal residual do solvente (DMSO-d₆ = 2,50 ppm nos espectros (¹H)).

A eficácia do tratamento foi avaliada utilizando-se MEV, com EDS acoplado, análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com a mesma metodologia descrita acima. Além disso, foram realizados padrões de difração de raios X (XRD), utilizando um Pan Analytical MDP, Shimadzu XRF1800, a 40 kV e 17 mA com Cu-K α monocromático, λ = 0,1542 nm. As intensidades foram medidas na faixa 2 θ de 5° a 40° (0,05°/4 s), e o índice de cristalinidade (I_c) foi calculado seguindo a Eq. (1), pelo método Segal:

$$I_c = \frac{I_{200} - I_{\text{amorfo}}}{I_{200}} \quad (1)$$

Onde I_{200} é a intensidade absoluta em 2 θ = 200° (plano cristalino) e I_{amorfo} é a intensidade absoluta no vale da região amorfa da celulose.

4.3 Preparação e caracterização dos compósitos de epóxi e polpa de aramida modificada e epóxi com MCC modificada

As AP, tratadas ou não com LI foram adicionadas à resina epóxi seguido de 5 min. de agitação mecânica. Essa mistura foi colocada em banho ultrassônico por 20 minutos a 50-60 Hz. Logo após isso, o endurecedor TETA (13,0 phr) foi adicionado e a mistura foi novamente agitada mecanicamente por 5 min, seguida de outra passagem pelo ultrassom por 20 min a 50-60 Hz. Em seguida, a mistura foi vertida em moldes de silicone e submetida a três ciclos de pressão negativa (-0,8 bar; 10 min em pressão negativa e 10 min sob ar atmosférico) para remover bolhas. Em seguida, os compósitos foram curados à temperatura ambiente por 24 h.

Para as amostras com MCC, foi utilizada 3 h de agitação mecânica aquecida para resina juntamente com as cargas de reforço (70 ° C) (~ 400 rpm). As misturas foram colocadas em banho ultrassônico por 20 min a 50–60 Hz; adicionou-se, então, o

endurecedor TETA (26,0 phr) e as misturas foram novamente agitadas mecanicamente (agora à temperatura ambiente) durante 10 min. Em seguida, a mistura foi vertida em moldes de silicone e submetida a três ciclos de pressão negativa (-0,8 bar; 10 min em pressão negativa e 10 min sob ar atmosférico) para remover bolhas. Em seguida, os compósitos foram curados à temperatura ambiente por 24 h.

Posteriormente, os corpos de prova passaram por um processo de pós-cura em estufa a 60 °C por 16 horas, conforme sugerido do fabricante da resina. A nomenclatura adotada para a caracterização das amostras com polpa de aramida utiliza E para epóxi, AP para polpa de aramida, .Cl para as polpas que foram previamente tratados com o LI **C₄MImCl**, .Ac para as polpas tratadas com o LI **C₄MImAc** e os números 2, 4 e 6 para, respectivamente, 0,2, 0,4 e 0,6 partes por cem de polpa (phr) em relação à resina epóxi (phr). Para as amostras tratadas com **(HO₂CC₁)MImCl** e **(HO₂CC₁)₂MImCl**, a nomenclatura utiliza HO₂ e (HO₂)₂, respectivamente, sendo o teor de polpa mantido em 0,4 phr para estes casos. Além disso, para as análises de DMA utilizando frequências variáveis, somente as amostras com 0,4 phr de polpa foram testadas.

Já os compósitos com MCC tratadas com LI e epóxi, a nomenclatura segue sendo E para epóxi, MCC para celulose micro cristalina e MCC_LI para MCC tratado com o LI correspondente (C₄ = **C₄MImCl**; C₂OH = **C₂OHMImCl**; HO₂ = **HO₂CC₁MImCl**; (HO₂)₂ = **(HO₂CC₁)₂MImCl**). Os números 5 e 10 para, respectivamente, 5 e 10 partes por cem (phr) de MCC em relação à resina.

As caracterizações dos compósitos seguiram sendo via Calorimetria diferencial de varredura (DSC), realizada em um DSC Q20 da TA Instruments® na faixa de temperatura de 25-200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, recém-preparados com o endurecedor. Via DSC, os parâmetros termodinâmicos avaliados foram a temperatura de início da reação de cura (T_{onset}), temperatura máxima da taxa de cura (T_{peak}) e calor total da reação de cura (ΔH_r), este último calculado pela integração do pico exotérmico da curva.

Para os compósitos curados e resina pura, foram realizados ensaios de flexão de três pontos utilizando-se corpos de prova de 70 × 12,7 × 3,0 mm seguindo a norma ASTM D790–17, para determinação da resistência à flexão (σ_f) e módulo de flexão (E_f).

A resistência à tração (TS), módulo de tração (E_1), razão de Poisson (ν) e módulo de cisalhamento (G) foram determinados de acordo com ASTM D638–14. Corpos de prova em formato de haltere (comprimento de 165 mm, espessura de 3,2 mm e largura de espaço útil de 16 mm) foram utilizados para o ensaio, que foi realizado em máquina de universal de ensaios, modelo Instron® 3382 (Norwood, MA, EUA), equipada com célula de carga de 5 kN e velocidade de teste de 5,0 mm/min. Um clip-gauge foi utilizado para avaliar as deformações nas direções paralela e perpendicular à aplicação da carga.

A tenacidade à fratura foi avaliada de acordo com a norma ASTM D5045-14, utilizando corpos de prova de flexão com entalhe único em sua lateral (tipo (SENB)). As dimensões para as amostras foram de 75 x 10 x 5 mm. O entalhe foi feito com uma máquina da marca Ceast NotchVis V-notch no meio do comprimento das amostras, e uma pré-trinca com diâmetro menor do que àquela da lâmina da entalhadeira foi feita até a metade da largura, deslizando-se cuidadosamente uma lâmina afiada. Esse procedimento foi realizado para garantir um estado plano de deformações na ponta da trinca, indicados também pela norma e também estudados previamente em outros trabalhos (Fonseca et al., 2020; Lavoratti et al., 2018).

Após o teste, a superfície das amostras falhadas foi analisada por microscopia óptica para determinação do fator de intensidade de tensão crítica (K_{IC}) (Eq. (2)) e da taxa de liberação de energia de deformação crítica (G_{IC}) (Eq. (5)).

$$K_{IC} = \left(\frac{P_Q}{WB^{1/2}} \right) f(x) \quad (2)$$

$$f(x) = 6x^{1/2} \frac{[1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{3/2}} \quad (3)$$

$$G_{IC} = \frac{U}{(WB\phi)} \quad (4)$$

$$\phi = \frac{\alpha + 18.64}{\partial \alpha / \partial x} \quad (5)$$

$$\alpha = \left[\frac{16x^2}{(1-x)^2} \right] [8.9 - 33.717x + 79.616x^2 - 112.952x^3 + 84.815x^4 - 25.672x^5] \quad (6)$$

Onde: P_Q é a carga máxima suportada pela amostra; W e B são a largura e a espessura da amostra, respectivamente; $f(x)$ é uma função que depende da geometria

da trinca, após o ensaio, definida pela equação 2; U é a energia gerada pela deformação aplicada, obtida pela integração da curva de carga vs. deslocamento, ϕ e α são fatores para calibrar as medidas, definidos pelas equações 4 e 5, respectivamente; e x é a razão entre o comprimento da trinca e a largura total do corpo de prova.

Após os ensaios, algumas amostras foram encaminhadas para avaliação do comprimento da zona de deformação plástica (ZPD), cuja medida foi realizada utilizando-se imagens do MEV, no mesmo microscópio citado anteriormente, com voltagem de 10kV. Pelo menos três amostras foram testadas para validar os resultados dos testes de tenacidade à fratura, assim como também sugerido pela norma.

Análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizadas em corpos de prova prismáticos com dimensões de 17,5 × 12,7 × 3,0 mm, utilizando-se um *clamp* para flexão de três pontos, em um equipamento TA Instruments DMA 2980. A frequência utilizada para o ensaio dos compósitos utilizando-se MCC como reforço, foi mantida em 1,0 Hz e a faixa de temperatura foi de 30 a 200 °C e a T_g foi determinada a partir do pico em tan delta. Para avaliar a influência do teor de polpa utilizado, bem como a influência do tratamento com LI, foi calculada a eficácia do reforço (C), conforme sugerido por Ornaghi et al.(2010), seguindo a Equação 7:

$$C = \left(\frac{(E'_g/E'_r)_{\text{Composite}}}{(E'_g/E'_r)_{\text{Resin}}} \right) \quad (7)$$

Onde: E'_g e E'_r são os módulos de armazenamento relacionados às regiões vítrea e borrachosa, respectivamente.

Para as amostras de epóxi-AP tratadas ou não o DMA foi realizado em 1, 10 ou 100 Hz, de 30 a 200 °C. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada a partir do pico tan delta. A eficácia do reforço em todos os compósitos foi avaliada com base na constante C, como na equação 7 para todas as frequências e a relação de Arrhenius também foi aplicada. Os deslocamentos na T_g permitiram estimar a energia de ativação aparente para relaxação (E_a), assumindo-se uma equação linear do tipo mostrado na Eq. (8):

$$\log f = \log f_0 - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (8)$$

onde f é a frequência medida, f_0 é a frequência na qual a temperatura se aproxima do infinito, T é a temperatura máxima em tan delta e R é a constante universal dos gases. De forma geral, a inclinação da curva de $\log f$ vs $1/T$ foi utilizada para obter a E_a .

4.4 Tratamento estatístico

Análise estatística inferencial foi realizada para as propriedades mecânicas determinadas, utilizando como fatores o teor dos reforços utilizados e também o tipo de LI empregado para o tratamento das cargas. Testes de normalidade e homogeneidade, de cada nível, foram verificados pelos testes de Shapiro-Wilk e Levene, respectivamente. Depois disso, testes de análise de variância multifatorial (MANOVA) foram realizados seguindo o procedimento LSD Fischer, com 95% de confiança utilizando-se o software Statgraphics®.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Tratamento da superfície da polpa de aramida

A Figura 21 mostra os resultados de TGA para as polpas comercial e aquelas tratadas com **C₄MImCl** e **C₄MImAc**. O percentual em massa aproximado de LI no interior das polpas foi determinado considerando-se a perda de massa máxima para cada decomposição do LI utilizado (ou seja, a temperatura para o pico máximo da curva da derivada da perda de massa vs. temperatura (DTG)), que corresponde a 293°C e 260°C para o **C₄MImCl** e **C₄MImAc**, respectivamente.

Sendo assim, o teor de **C₄MImCl** e **C₄MImAc**, avaliados na superfície da polpa, foram, respectivamente, 3,5% e 2,0% em massa, em relação à polpa de aramida. Além disso, observa-se um leve decaimento até 100°C para ambas polpas tratadas, o que pode ser relacionado a um pouco de humidade remanescente do tratamento. Esses resultados também podem estar relacionados às perdas de LI durante o tratamento das polpas ou a quantidade de amostra para esta análise não corresponder significativamente, já que são usadas cerca de 10 mg para o TGA.

Através dos espectros de FTIR, apresentados na Figura 22, é possível observar os picos característicos de cada material de acordo com a literatura (V. D. da Silva et al., 2018, 2019b, 2020). Ambas polpas, tratadas ou não, com ambos LI apresentaram três picos característicos da aramida, em 3300 cm⁻¹ (vibrações do estiramento da ligação de NH de amida secundária, na forma trans, com um hidrogênio ligado), 1640 cm⁻¹ (estiramento CO de amida, estirando para amida com ligação de grupos de hidrogênio) e 1540 cm⁻¹ (grupamentos NH) (Villar-Rodil et al., 2001; J. Wu & Cheng, 2006).

Em relação aos LI, para todos, um pico largo característico na região de 3330–3450 cm⁻¹ pode ser visto, provavelmente relacionado à vibração da ligação de O – H da água, que pode ser formada durante a análise (V. D. da Silva et al., 2020). Para o **C₄MImAc** e **C₄MImCl**, os picos em 1570–1164 cm⁻¹ podem ser atribuídos aos modos de estiramento do anel imidazólico. O pico em 1170 cm⁻¹ para **C₄MImAc** pode ser atribuída a ligação C=O (Dharaskar et al., 2013; Williams et al., 2018). Para os LI **HO₂CC₁MImCl** e **(HO₂CC₁)₂MImCl** observam-se os picos 2850 e 3010 cm⁻¹

(relacionado ao estiramento C – H do CH₂ ou CH₃ do butil ou carboximetil) e 1715 cm⁻¹ (relacionado ao estiramento simétrico do grupo carboxila).

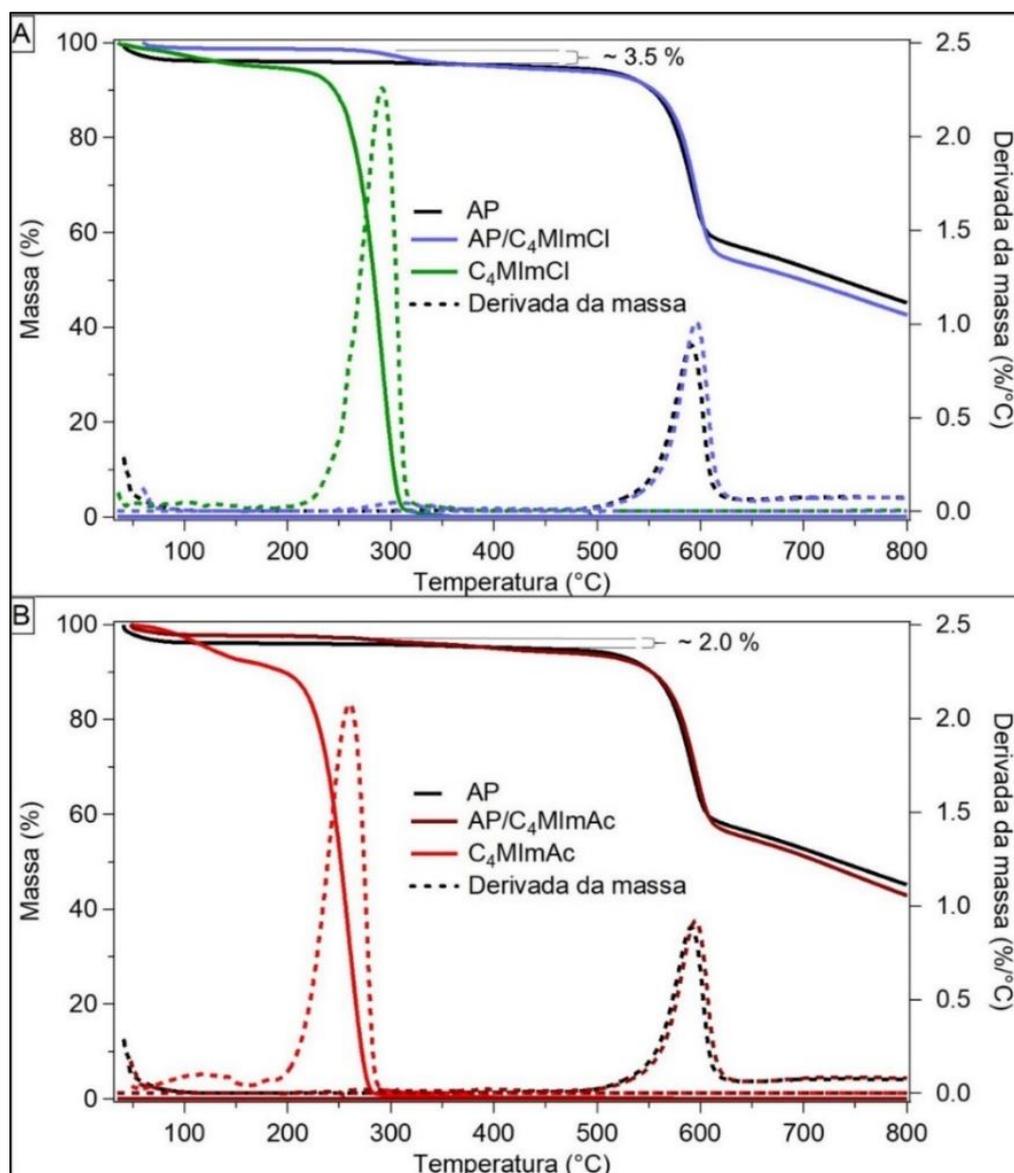


Figura 21: Curvas TG e DTG da polpa de aramida (AP), **C₄MImCl** e **AP/ C₄MImCl** (A), e AP, **C₄MImAc** e **AP/ C₄MImAc** (B).

Avaliando-se as análises de FTIR, é possível aferir que uma pequena parte do LI foi adsorvido na superfície das AP e a maior parte está localizada no interior da AP. Além disso, podem existir sobreposições entre os picos principais dos LI e AP, já que este último está presente em maior quantidade.

A Figura 23 apresenta algumas imagens das polpas com e sem tratamento utilizando-se **C₄MImCl** (Figura 23B) ou **C₄MImAc** (Figura 23C). É possível observar

que as polpas sem tratamento com LI (Figura 23A) apresentaram uma superfície lisa e regular com características curtas e fibriladas, conforme relatado pelo fabricante. Essa característica pode ser um problema para a fabricação de materiais compósitos, uma vez que a ancoragem e as interações físicas com a matriz são limitadas. Quando a AP foi tratada com ambos LI, a fibra tornou-se muito mais fibrilada e sua superfície mais áspera e irregular, como esperado.

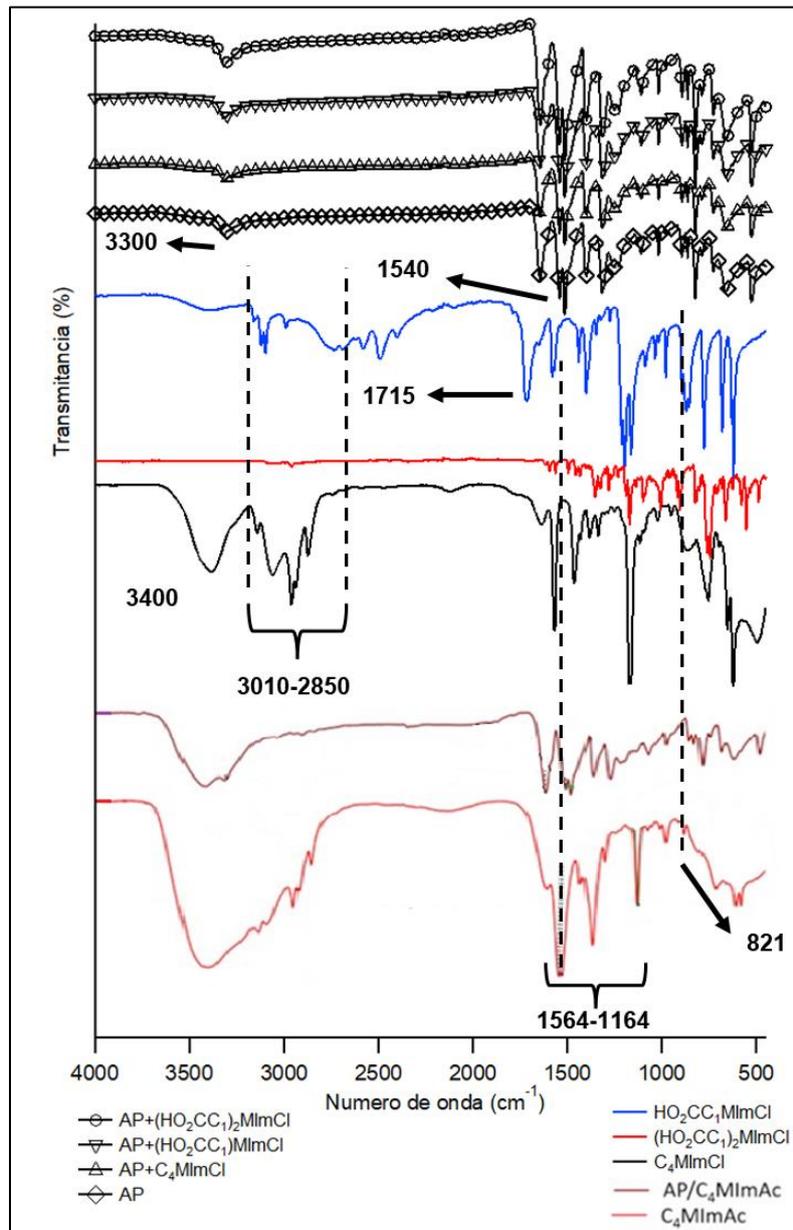


Figura 22: Espectros FTIR da polpa de aramida sem modificação com LI e das polpas modificadas com soluções etanólicas contendo 5% em massa dos LI **C₄MImCl**, **C₄MImAc**, **HO₂CC₁MImCl** e **(HO₂CC₁)₂MImCl** e os respectivos espectros destes sais.

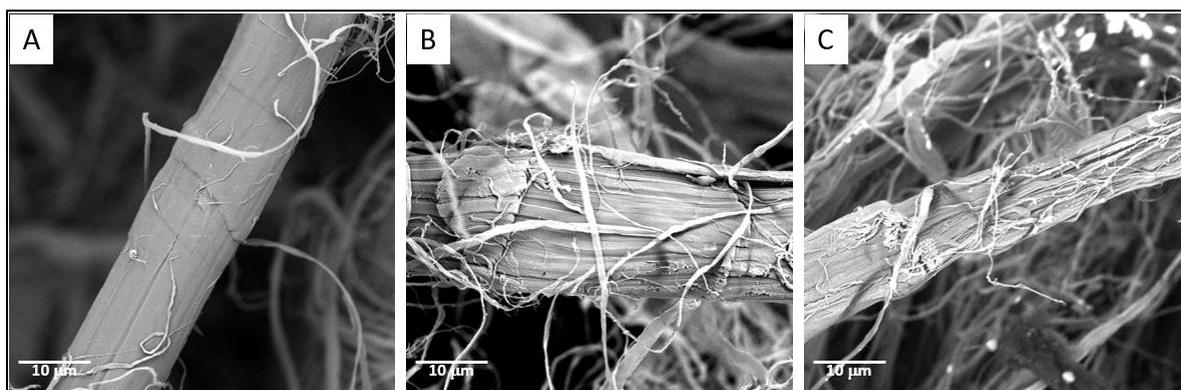


Figura 23: Micrografias MEV de: (A) polpa de aramida comercial , (B) polpa tratada com 5% em massa de **C₄MImCl** e (C) polpa tratada com 5 % em massa de **C₄MImAc**.

A Figura 24 mostra imagens de MEV com menor magnificação das polpas tratadas com diferentes LI. A modificação das polpas com os diferentes LI provavelmente ocorreu devido à formação de novas interações de hidrogênio e também de empilhamentos do tipo π , no sistema LI-AP. Portanto, quebrando as ligações de hidrogênio pré-existentes e interações de empilhamento π entre as cadeias adjacentes da aramida (Dewilde et al., 2017). Além disso, quando essas polpas (tratadas com 5% em massa de LI) são comparadas com àquelas tratadas com menores teores dos sais (como observado na Figura 19) (0,5 e 1,0% em massa) fica evidente a maior desfibrilação e superfície mais rugosa dos reforços modificados.

Apesar da maior desfibrilação, esse efeito pode ser benéfico quando aumentos em ancoragem mecânica entre as polpas e a matriz são desejados. Além disso, um sistema mais fibrilado também possui maior área superficial, o que favorece a adesão geral da fibra pela matriz. No entanto, quando o tratamento, envolvendo o uso de LI é comparado com outros tratamentos de superfície da polpa de aramida, fica clara a menor agressividade do processo (por exemplo, metalização, bromação, enxerto de compostos e plasma) (Li et al., 2014; Lin, 2002).

A formação de ligações de hidrogênio entre o LI e o endurecedor, utilizado na manufatura dos compósitos (AH-260), baseado em trietilenotetramina (TETA), foi estudada por espectroscopia de ¹H RMN. Os espectros dos sais **C₄MImCl** e **C₄MImCl** + AH 260, **C₄MImAc** e **C₄MImAc** + AH 260, **HO₂CC₁MImCl** e **HO₂CC₁MImCl** + AH260, **(HO₂CC₁)₂MImCl** e **(HO₂CC₁)₂MImCl** + AH260 e **C₂OHMImCl** e **C₂OHMImCl**

+ AH260 confirmam estas interações e os resultados são mostrados na Figura 25 a Figura 29.

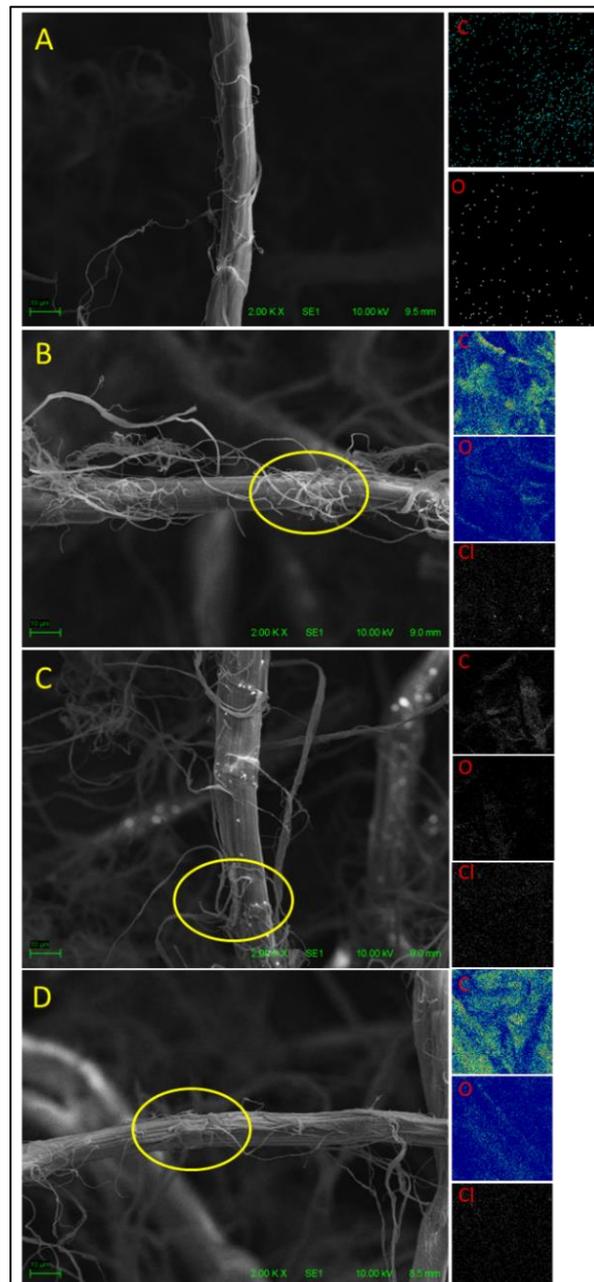


Figura 24:Imagens de MEV da AP não modificada (A) e AP modificada com **C₄MImCl** (B), **HO₂CC₁MImCl** (C) e **(HO₂CC₁)₂MImCl** (D) e seus respectivos padrões de EDS para Carbono (C), Oxigênio (O) e Cloro (Cl).

De acordo com a literatura, quando a distância doador-aceitador diminui, como resultado de ligações de hidrogênio mais fortes, a blindagem de ¹H torna-se menor.

Assim, os sinais dos picos, relacionados aos hidrogênios do anel imidazólico (C₂-H, C₄-H e C₅-H) são deslocados para diferentes frequências (maiores ou menores).

Essa maior desproteção de prótons pode estar associada a um fortalecimento da ligação de hidrogênio (Siskos et al., 2015; Zarycz & Fonseca Guerra, 2018). Quando o sal **C₄MImCl** ou **C₄MImAc** ou **HO₂CC₁MImCl** ou **(HO₂CC₁)₂MImCl** ou **C₂OHMImCl** está na presença do endurecedor, os picos relacionados aos hidrogênios do anel imidazólico (C₂-H, C₄-H e C₅-H) mudam. Para o hidrogênio mais ácido (ou seja, C₂-H), observa-se o maior deslocamento, de 9,57 ppm a 9,84 ppm, para **C₄MImCl** e para a mistura **C₄MImCl** + AH 260, respectivamente. Para **C₄MImAc** e para a mistura **C₄MImAc** + AH 260 de 10,31 a 10,41. Para **HO₂CC₁MImCl** e **HO₂CC₁MImCl** + AH260 de 9,22 para 9,05. Para **(HO₂CC₁)₂MImCl** e **(HO₂CC₁)₂MImCl** + AH260 de 9,23 a 9,01 e para **C₂OHMImCl** e **C₂OHMImCl** + AH260 de 9,23 a 9,28, respectivamente.

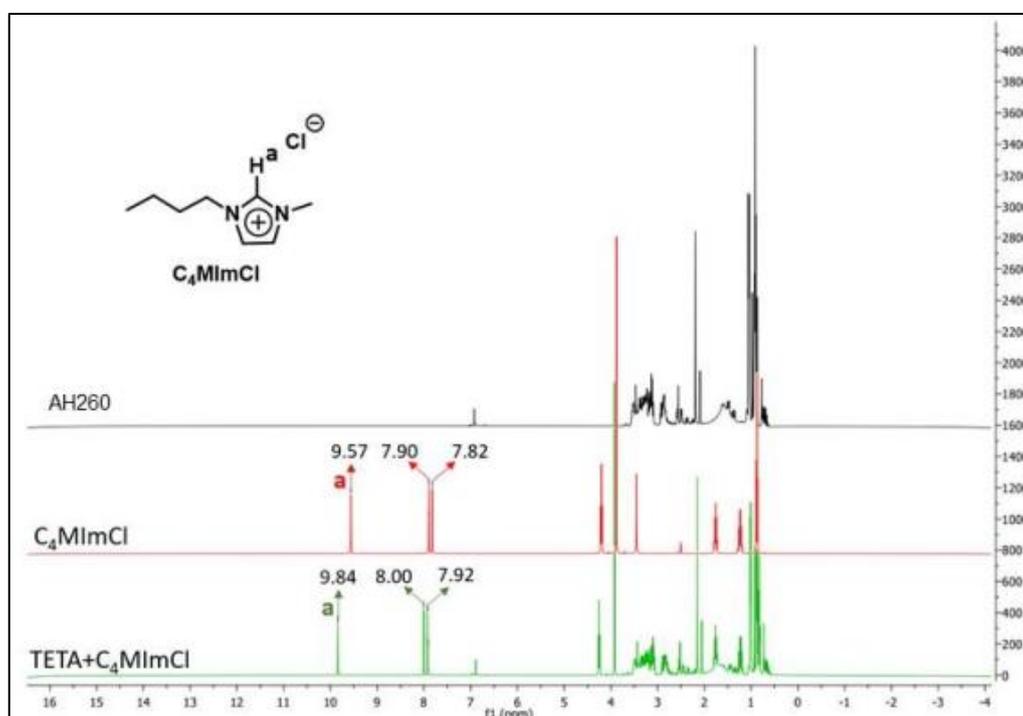


Figura 25: Espectros de RMN de **C₄MImCl** (azul) e **C₄MImCl** + AH 260 (vermelho). A letra “a” representa o hidrogênio mais ácido do anel imidazólico (ou seja, C₂-H).

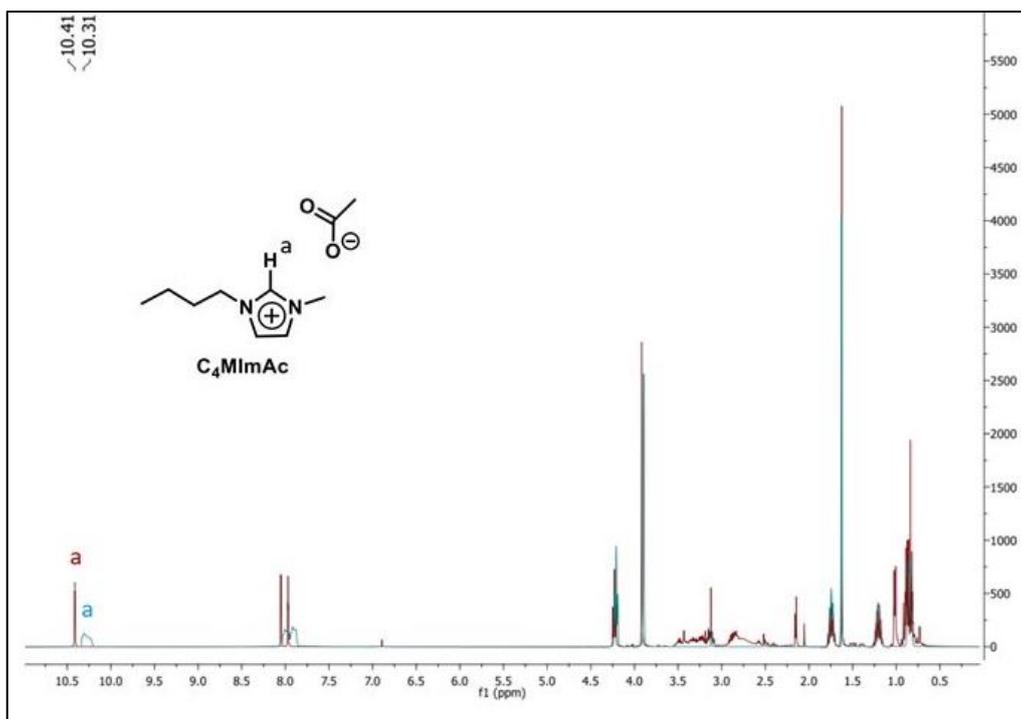


Figura 26: Espectros de RMN de **C₄MImAc** (azul) e **C₄MImAc⁺ AH 260** (vermelho). A letra “a” representa o hidrogênio mais ácido do anel imidazólico (ou seja, C₂-H).

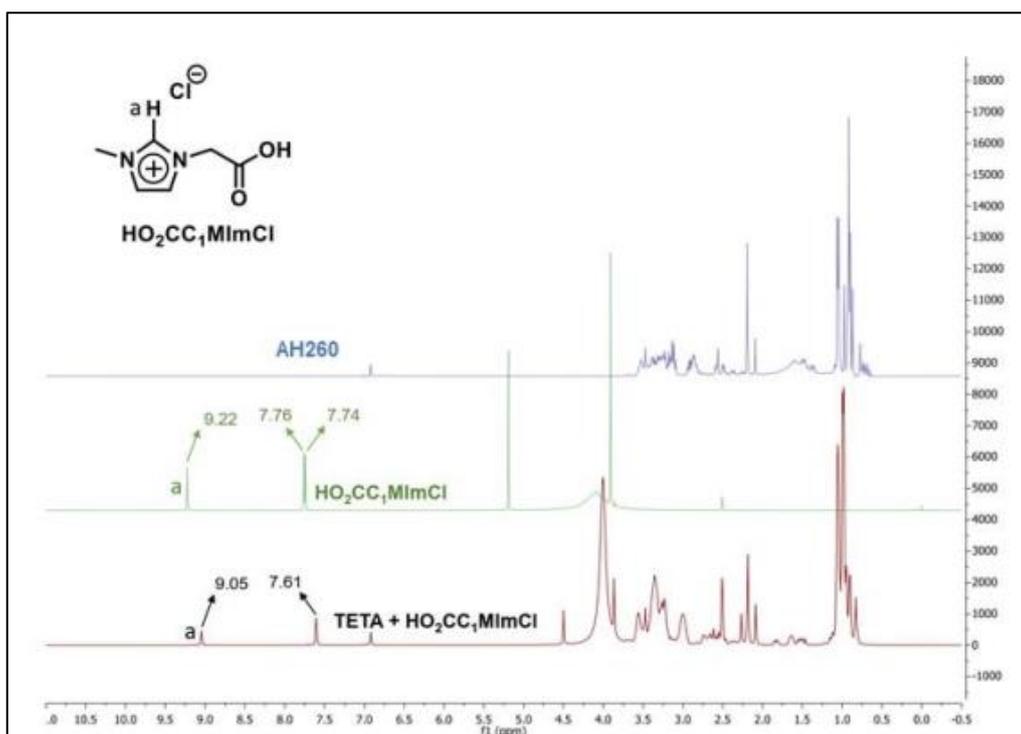


Figura 27: Espectros de RMN de **HO₂CC1MImCl** (azul) e **HO₂CC1MImCl + AH 260** (vermelho). A letra “a” representa o hidrogênio mais ácido do anel imidazólico (ou seja, C₂-H).

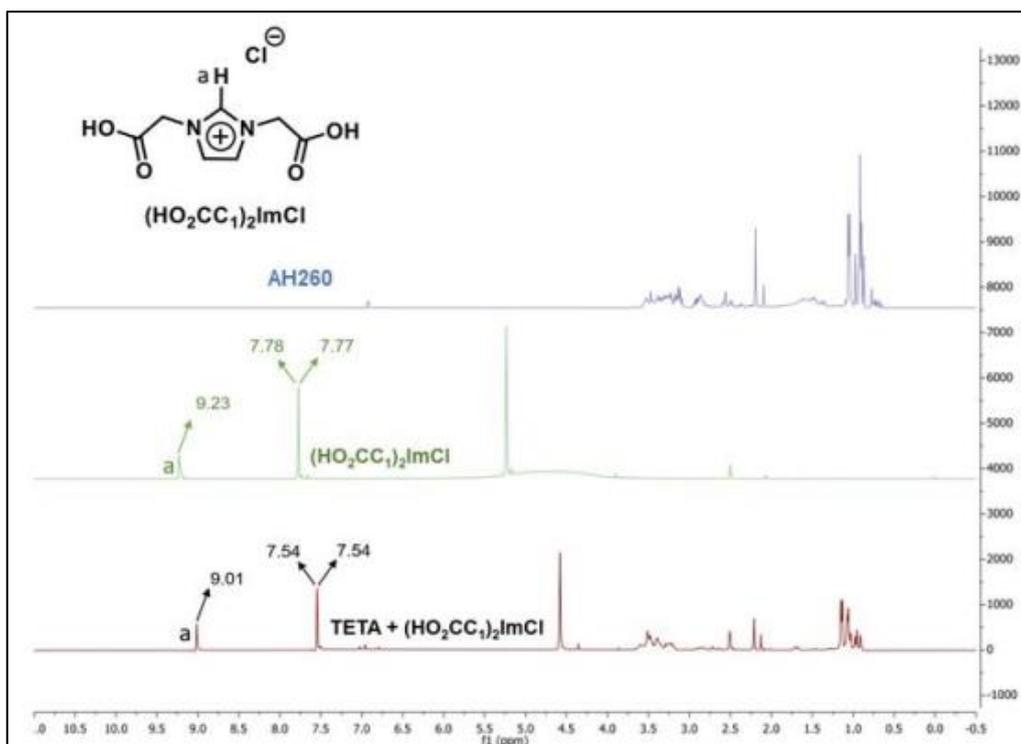


Figura 28: Espectros de RMN de $(\text{HO}_2\text{CC}_1)_2\text{MImCl}$ (azul) e $(\text{HO}_2\text{CC}_1)_2\text{MImCl}$ + AH 260 (vermelho). A letra “a” representa o hidrogênio mais ácido do anel imidazólico (ou seja, $\text{C}_2\text{-H}$).

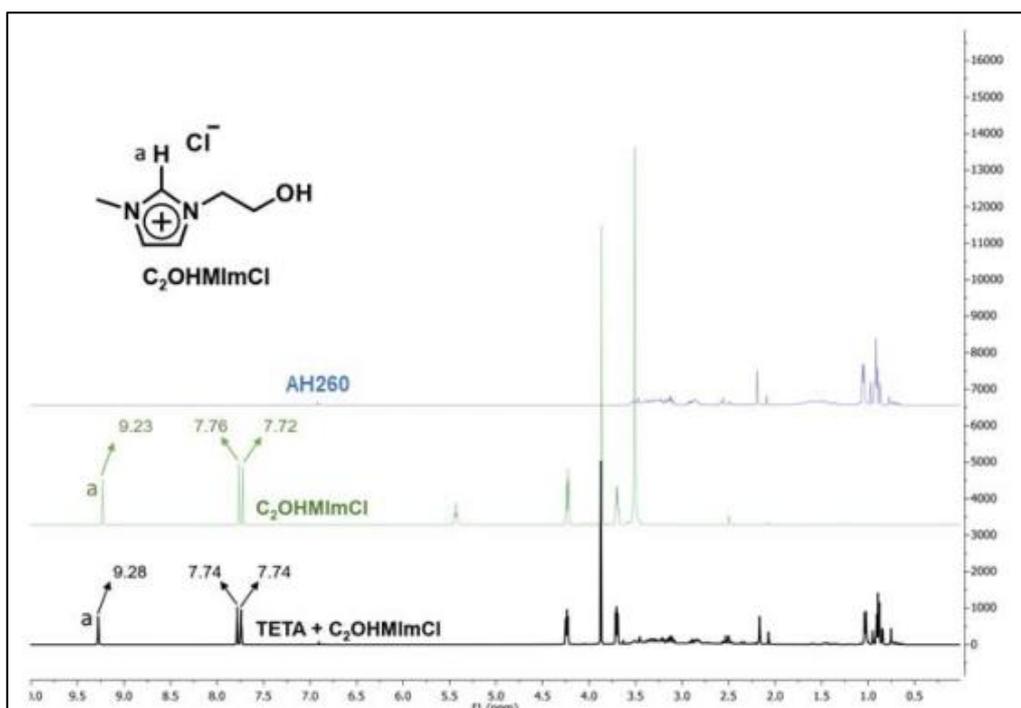


Figura 29: Espectros de RMN de $\text{C}_2\text{OHMImCl}$ (azul) e $\text{C}_2\text{OHMImCl}$ + AH 260 (vermelho). A letra “a” representa o hidrogênio mais ácido do anel imidazólico (ou seja, $\text{C}_2\text{-H}$).

A partir da avaliação dos espectros de RMN das misturas de LI com endurecedor, é possível avaliar que o LI **C₄MImCl** formou ligações de hidrogênio mais fortes com AH260, seguido por **(HO₂CC₁)₂MImCl**, **HO₂CC₁MImCl**, **C₄MImAc** e **C₂OHMImCl**, respectivamente. Estes resultados possivelmente estão relacionados a maior basicidade do LI **C₄MImAc** ou devido à presença de grupos CO₂H do ácido carboxílico na molécula (para os casos do LI com grupamentos ácidos). É importante ressaltar que a avaliação das ligações de hidrogênio foi realizada com o endurecedor TETA e LI, utilizando-se DMSO como solvente, e não com a epóxi e LI, pois trabalhos anteriores não demonstraram formação destas interações entre LI e epóxi.

Seguindo a analogia dos espectros de RMN, para a interação resina epóxi e LI e estendendo também para fibra-LI. A Figura 30 esquematiza as interações que podem ocorrer na interface do compósito, envolvendo o sal **C₄MImCl**, as fibras de PPTA, utilizadas neste trabalho, e a resina epóxi.

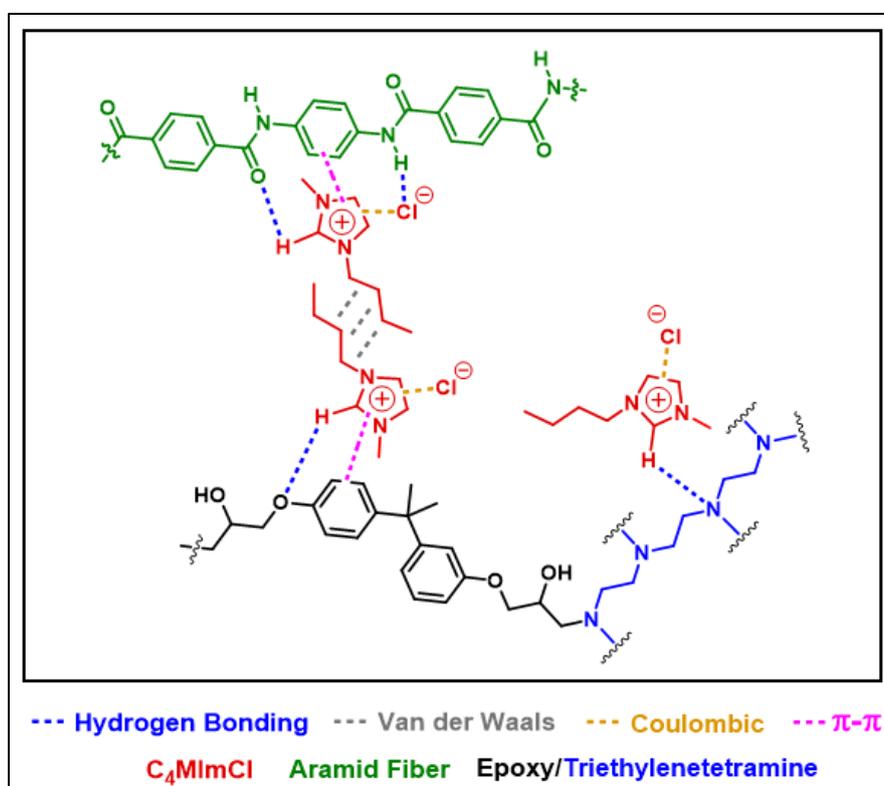


Figura 30: Possíveis interações, presentes na interface do compósito, entre o LI **C₄MImCl**, o endurecedor TETA e a polpa de aramida, utilizada como reforço.

Os ânions podem formar ligações de hidrogênio com o grupo N-H da PPTA (Dewilde et al., 2016), enquanto ligados com o cátion em uma interação íon-íon. Os

anéis imidazólio, por sua vez, podem se atrair entre si, a partir da interação de empilhamento do tipo π (Perchacz et al., 2017). Além disso, as cadeias laterais apolares do sal se orientam perpendicularmente à cadeia de PPTA e podem interagir entre si por forças de van der Waals, demonstrado em cinza e as cadeias laterais do endurecedor aminico formam ligações de hidrogênio com a fibra e entre si, demonstrado em azul (Moraes et al., 2020).

5.2 Tratamento da superfície da celulose micro cristalina

Como mencionado no capítulo da metodologia, inicialmente foi estudado o teor de líquido iônico com melhor interação com a resina para modificação da MCC. Então, para isto, foi estudada a variação do teor do LI **C₄MImCl** e sua influência sobre a morfologia, propriedades térmicas e estruturais da MCC. A Figura 31 apresenta as micrografias de MEV e os padrões de MEV-EDS para amostras de MCC puras e modificadas com LI. Todas as amostras apresentaram formato irregular de bastão, juntamente com uma distribuição uniforme de C e O. Além disso, uma distribuição homogênea do LI na superfície da MCC foi identificada pelo mapa de cloreto. Teores mais elevados de LI resultaram no aumento da destruição global dos cristais de MCC, efeito melhor observado quando uma ampliação maior é utilizada (ver as setas amarelas nas micrografias, para comparação das superfícies), destacando-se as amostras de **MCC_16C₄Cl** e **MCC_32C₄Cl**.

Os espectros de FTIR do **C₄MImCl**, MCC e MCC modificadas com LI são mostrados na Figura 32. Observa-se as bandas características da MCC, como aquelas próximas a 3300 cm^{-1} (vibração de estiramento de O—H) e 2900 cm^{-1} (vibração simétrica e assimétrica de C—H) (Neves et al., 2020). Os picos em 1430 , 1314 e 1056 cm^{-1} estão relacionados à flexão simétrica do CH₂ da celulose, a banda do CH₂ e à deformação do C—O em C₆ (Lavoratti et al., 2015).

Para o **C₄MImCl**, as frequências de estiramento do anel são aquelas dentro da faixa de 1164 – 1564 cm^{-1} , e as bandas dentro de 2850 – 3000 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento butil C—H de CH₂ ou CH₃ (Kerche et al., 2021). O estiramento do anel imidazólio é evidenciado pela banda em 1562 cm^{-1} (Fonseca et al., 2020), cuja intensidade aumentou com o aumento do conteúdo de **C₄MImCl** na MCC. Devido ao maior teor de LI, diferentemente do reportado anteriormente para as AP, os espectros

de FTIR da MCC modificada com LI mostram os picos característicos do LI, como aquele em 1562 e os ombros em 1430 e 2793 cm^{-1} . Como o LI ficou adsorvido na superfície da MCC, sua presença não modificou a estrutura química da celulose, mesmo quando foi empregado alto teor do sal.

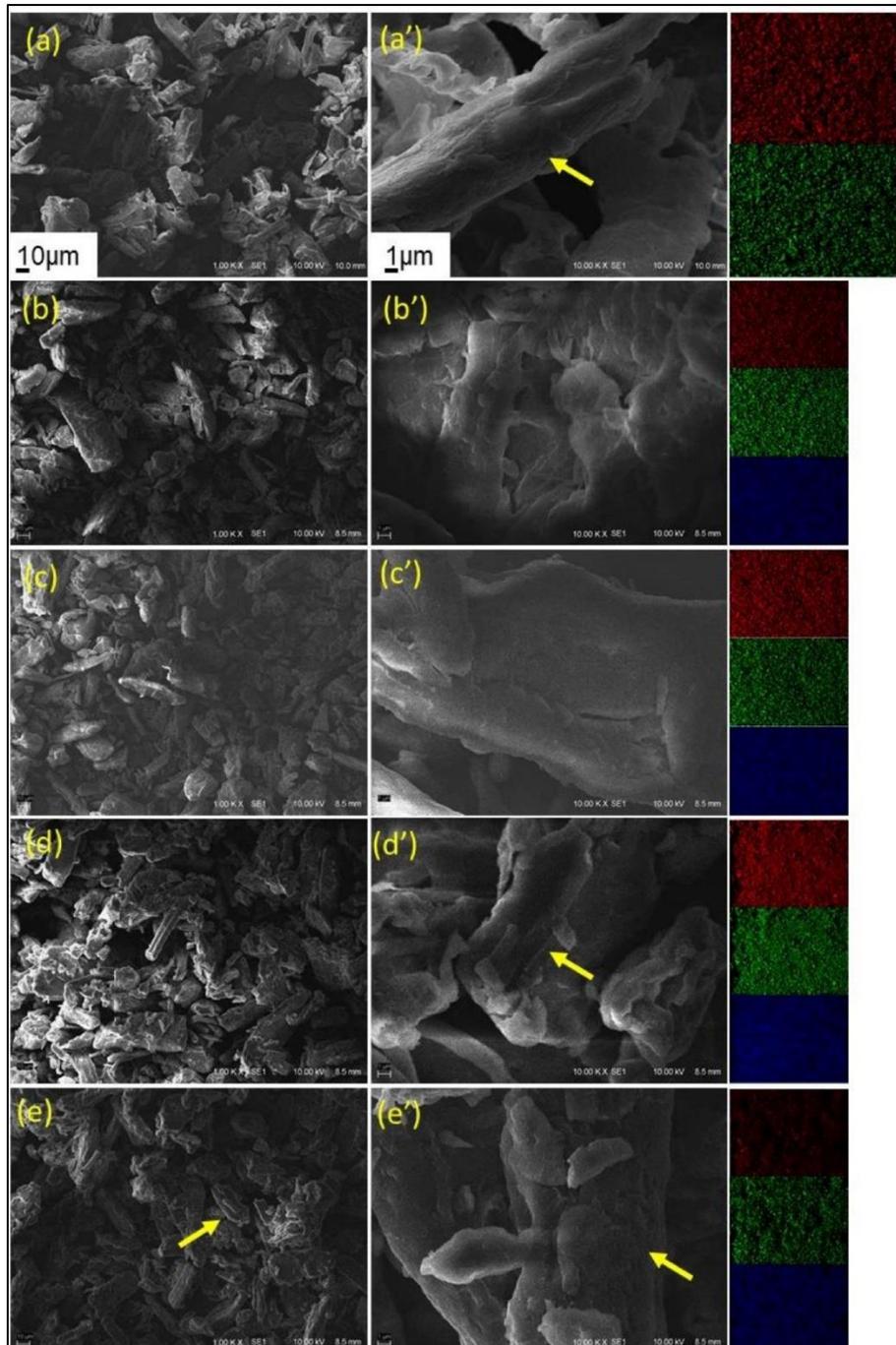


Figura 31: Micrografias de MEV e os padrões de EDS correspondentes (carbono, oxigênio e cloreto são os padrões em vermelho, verde e azul, respectivamente) de

(a) MCC, (b) MCC_4C₄Cl, (c) MCC_8C₄Cl, (d) MCC_16C₄Cl e (e) MCC_32C₄Cl. As barras de escala são iguais para a, b, c, d e e, bem como para a', b', c', d' e e'.

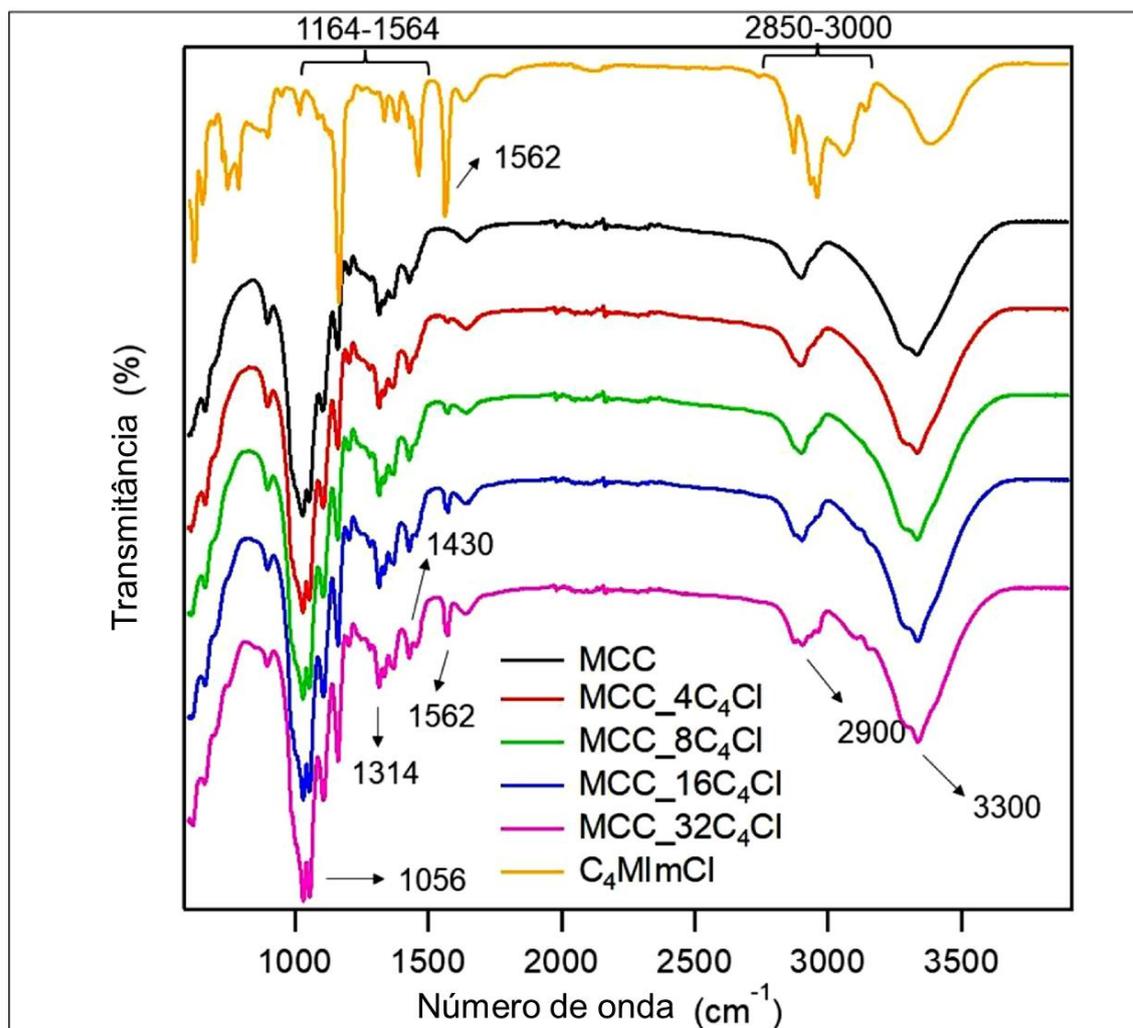


Figura 32: Espectros de transmitância de FTIR de **C₄MImCl**, MCC e MCC modificados com diferentes teores de **C₄MImCl**.

A Figura 33 apresenta os padrões de difração de DRX da MCC e das amostras modificadas por LI. A intensidade dos picos cristalinos da MCC diminuiu com o aumento do teor de LI. Reflexões relacionadas a Celulose I estão localizadas em 14,8° e 16,5° e 22,4°, correspondendo aos planos cristalográficos (110) e (200), respectivamente. O vale amorfo entre 16,5° e 20° foi observado para todas as MCC modificados com LI (Neves et al., 2020).

O índice de cristalinidade para as amostras foi calculado usando a Eq. (8) e as intensidades para cada pico foram retiradas dos resultados da Figura 33. Para MCC;

MCC_4C₄Cl; MCC_8C₄Cl; MCC_16C₄Cl e MCC_32C₄Cl foram 86,2, 88,9, 87,2, 87,1 e 85,9%, respectivamente.

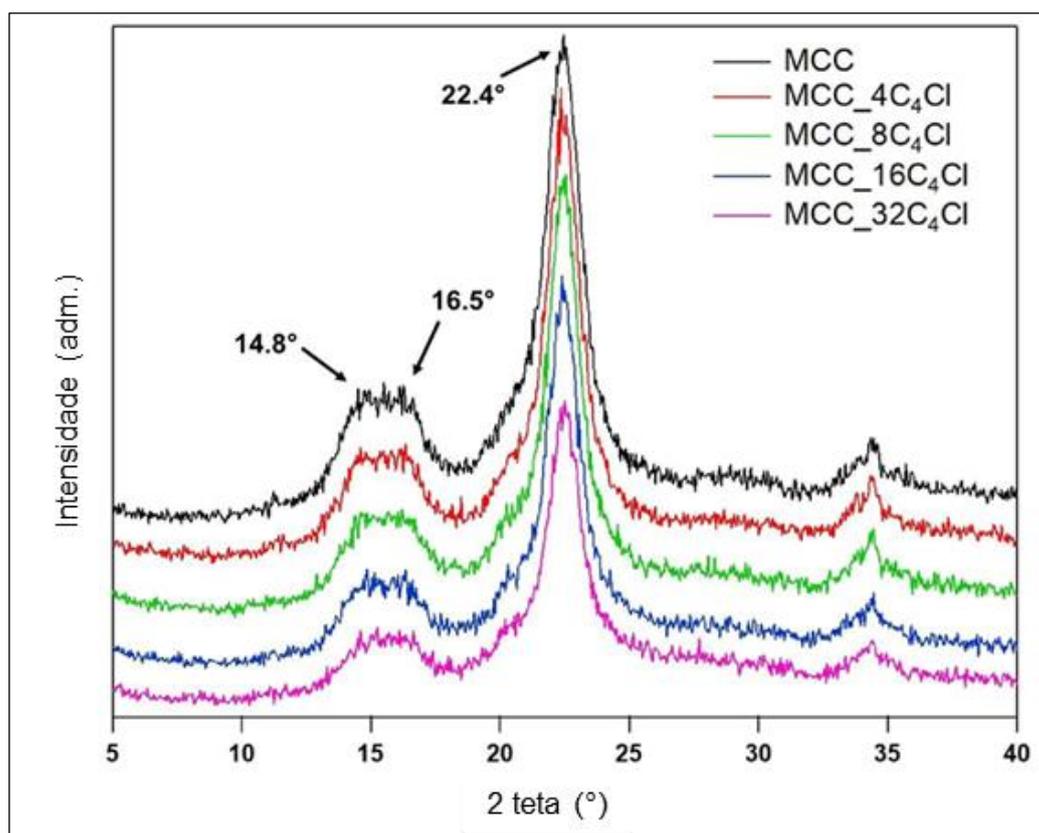


Figura 33: Difratogramas da MCC e MCC modificado com diferentes teores de **C₄MImCl**.

Inicialmente, foi observado aumento na cristalinidade até 4% em massa de LI. Este comportamento pode estar relacionado com a formação de uma ligação de hidrogênio relativamente forte entre **C₄MImCl** e a MCC. Neste caso, o hidrogênio do LI mais ácido (C₂-H) pode interagir através de ligações de hidrogênio com a MCC.

Acima do teor de 4% em massa de LI, houve uma diminuição na cristalinidade, em comparação com o MCC_4C₄Cl e um l_c maior, relacionado à MCC não modificada, para todas as amostras, menos MCC_32C₄Cl. Este último comportamento pode estar relacionado à destruição dos cristais de celulose, conforme observado nas micrografias de MEV (Figura 31e e e').

A Figura 34 mostra os espectros de RMN para ¹H de amostras de **C₄MImCl**, MCC e MCC modificado com este LI. Os experimentos de RMN foram realizadas para estudar a formação de ligações de hidrogênio entre LI e MCC. No DMSO-d₆, polar, o

sinal forte da MCC a 3,46 ppm está relacionado aos prótons na posição C₁ da celulose (identificado com um * na Figura 34b) (Kuroda et al., 2014).

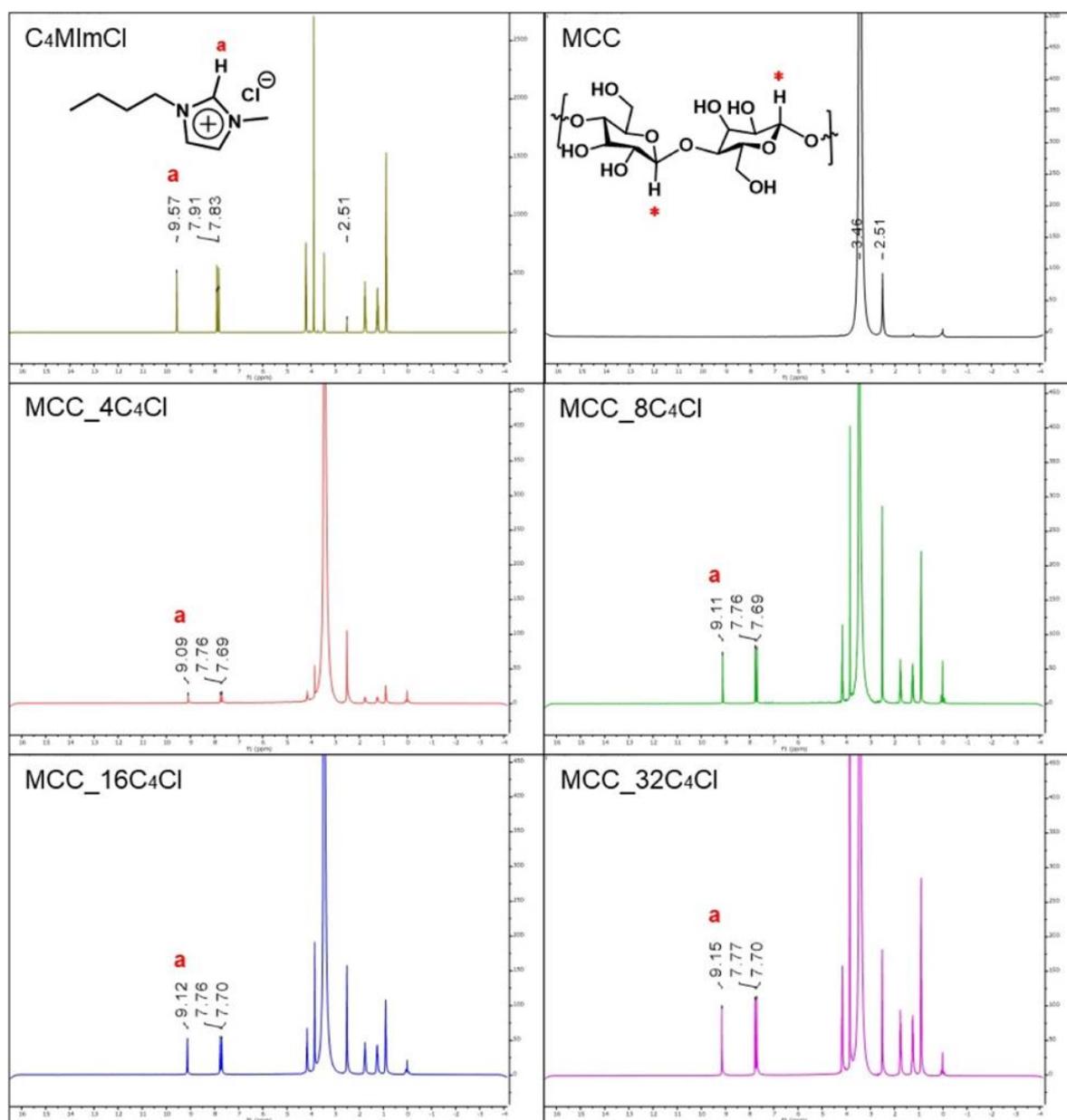


Figura 34: Espectros de RMN para ¹H (400 MHz, DMSO- d₆) de **C₄MImCl**, MCC e amostras de MCC modificadas com LI.

O espectro de RMN-¹H do **C₄MImCl** mostra picos em 7,83, 7,91 e 9,57 ppm, que correspondem aos hidrogênios do anel imidazólio C₅-H, C₄-H e C₂-H, respectivamente. Especialmente, o hidrogénio mais ácido (C₂-H, destacado com a letra “a”) está envolvido na formação de ligações de hidrogénio com outras entidades químicas, fornecendo uma ferramenta poderosa para estudar a sua força através de

mudanças químicas do seu pico característico (Siskos et al., 2015; Zarycz & Fonseca Guerra, 2018).

O maior desvio químico para 9,09 ppm foi observado para MCC_4C₄Cl, indicando a formação de ligações de hidrogênio mais forte entre MCC e LI dentro da MCC modificada com LI. Este desvio reduziu constantemente com o aumento do teor do sal, o que pode ser devido a um excesso de LI.

Para as amostras de MCC tratadas com 1% em massa de diferentes LI, os resultados para DRX são apresentados na Figura 35. Os índices de cristalinidade calculados para MCC; MCC_C₄; MCC_HO₂; MCC_(HO₂)₂ e MCC_C₂OH foram 86,2%, 88,5%, 87,5%, 87,7% e 90,2%, respectivamente. Um aumento na cristalinidade foi observado para todas as MCC modificados com LI, destacando-se a MCC tratado com C₂OHImCl. Em geral, o hidrogênio ácido mais forte (C₂-H) do anel imidazól, presente em todos os LI testados, fortalece a interação com a MCC através da formação de ligações de hidrogênio. Este comportamento pode ter sido mais pronunciado devido ao grupo hidroxila do **C₂OHImCl**, o que provavelmente explica a maior cristalinidade da MCC_C₂OH.

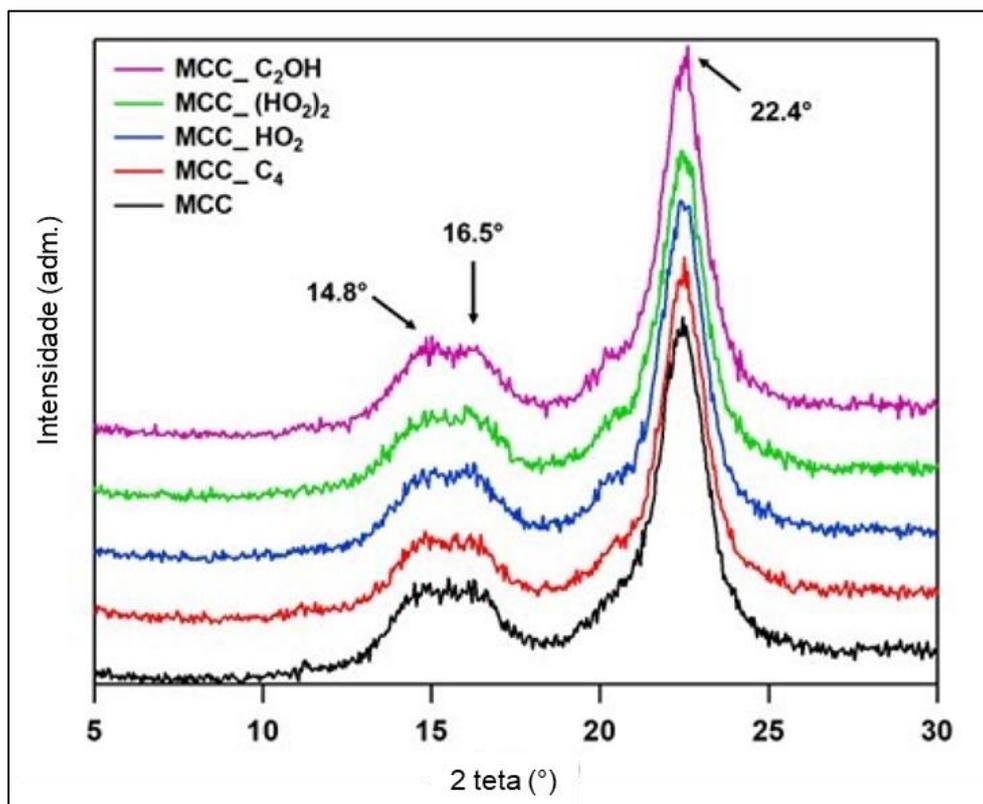


Figura 35: Difratogramas para MCC não modificada e modificada com diferentes tipos de LI.

Os espectros de FTIR (Figura 36) das amostras de MCC tratadas com LI exibem as bandas características da MCC, incluindo aquelas em 3.050 cm^{-1} (vibração de alongamento de O—H) e 2.793 cm^{-1} (vibração C-H simétrica e assimétrica) (Neves et al., 2019). Os picos em 1640 , 1430 , 1314 e 1056 cm^{-1} estão relacionados à vibração da ligação do O-H da água absorvida, banda simétrica dos grupos CH_2 , ao balanço do CH_2 e à deformação C—O no C_6 (Lavoratti et al., 2015), respectivamente.

Embora os LI adsorvidos não modifiquem os picos característicos da MCC devido à ausência de transformações químicas, sua interação poderia fazer com que esses picos se desloquem, mas isso não foi observado e poderia ser uma consequência do baixo teor de 1% em massa do sal. Muito provavelmente, também foi a fonte da ausência de picos característicos dos LI, conforme observado em outros estudos (Dittanet & Pearson, 2012; Kerche et al., 2021).

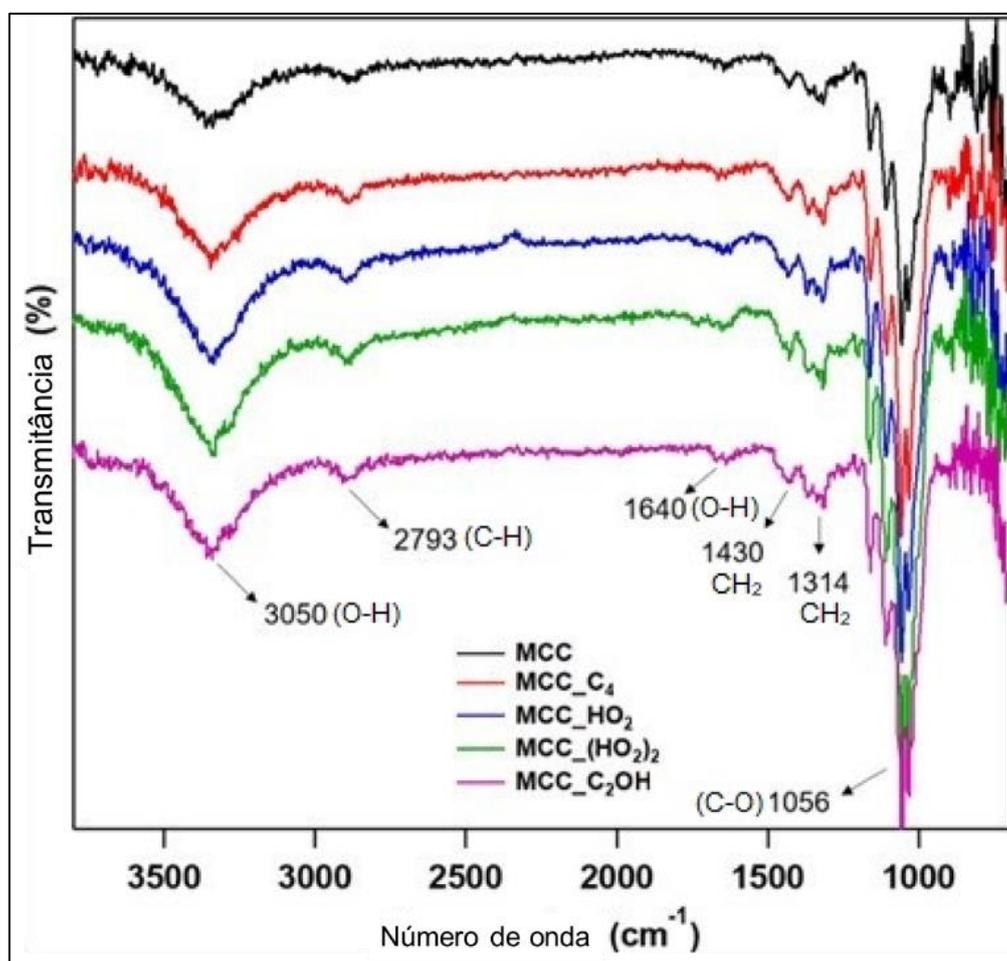


Figura 36: Espectros de transmitância FTIR do MCC e MCC tratado com 1% em peso dos LI.

Micrografias MEV e padrões EDS das amostras de MCC com diferentes tipos de LI são apresentadas na Figura 37. Todas as amostras apresentaram formas irregulares de bastonetes com distribuição uniforme de átomos de carbono e oxigênio.

Embora o LI não tenha sido identificado por FTIR, para as MCC tratadas, o EDS detectou os átomos de cloreto relacionados a todos LI. Os padrões regulares de cloreto correspondem a uma boa distribuição de todo o LI na superfície da MCC. Além disso, em comparação com as demais amostras, foi evidenciada uma maior irregularidade e aparente rompimento dos cristais para a MCC_HO₂ e MCC_(HO₂)₂, conforme apresentado nos círculos da Figura 37c,d, respectivamente. Essas diferenças também foram encontradas para fibra de aramida tratada com **HO₂CC₁MImCl** ou **(HO₂CC₁)₂MImCl**, o que estava relacionado ao(s) grupo(s) carboxílico(s) ácido(s) desses sais, que causaram maior rompimento das ligações de hidrogênio entre os cristais. A MCC_C₂OH apresentou menor rompimento de cristais, comparado às demais MCC_LI, apesar de aparentar maior rugosidade comparada à MCC sem tratamento, como evidenciado pelas setas na Figura 37e.

A Figura 38 mostra os resultados de TGA para as amostras de MCC, e seus dados de decomposição térmica estão resumidos na Tabela 2. Para materiais celulósicos, três eventos principais de perda de peso podem ser avaliados: ≈65 °C, relacionados à evaporação da água; ≈362 °C, atribuído à desidratação da celulose por processo endotérmico seguido de despolimerização térmica; e ≈374 °C, relacionado à decomposição térmica da celulose em monômeros de D-glicopiranosose (Ashori et al., 2014).

Maiores valores de T_{max} são observados para todas as amostras de MCC modificadas com LI, destacando-se o maior T_{max} de 377,3 °C para MCC_C₄. Isso pode ser provindo da cristalinidade ligeiramente aumentada, conforme observado nos padrões de DRX, que se refletiu em ligações termicamente mais estáveis entre cadeias de celulose adjacentes (Neves et al., 2020). Em outras palavras, quanto maior a cristalinidade da MCC, pior será a difusão do calor ao longo da amostra, melhorando a resistência a degradação térmica, o que também diminui os valores de T_{onset} para aquelas MCC_C₄ e MCC_C₂OH.

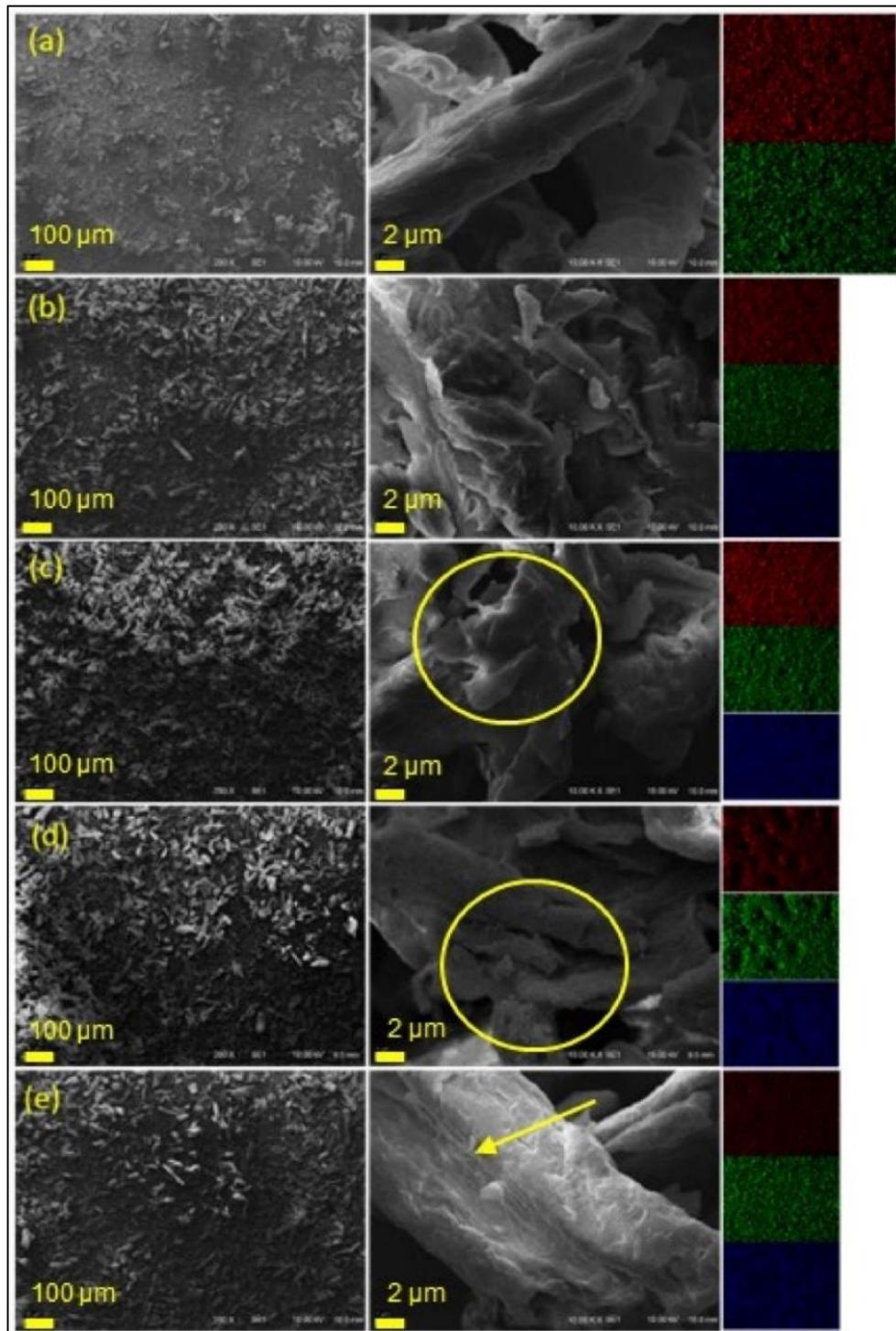


Figura 37: Micrografias MEV e respectivos padrões de EDS (carbono = vermelho, oxigênio = verde, cloreto = azul) de (a) MCC, (b) MCC_C4, (c) MCC_HO₂, (d) MCC_(HO₂)₂ e (e) MCC_C₂OH.

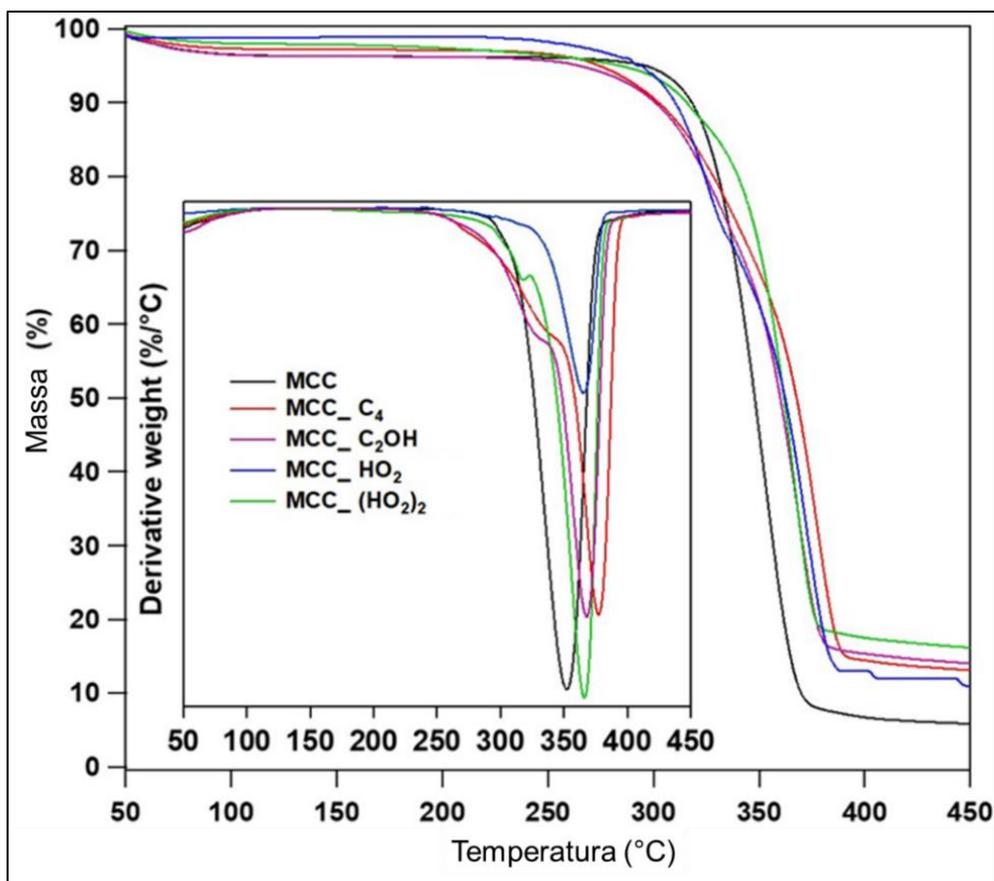


Figura 38: Curvas TG e DTG para o MCC tratada com 1% de diferentes tipos de LI.

Tabela 2: Resumo dos principais eventos de decomposição térmica das amostras de MCC modificadas com diferentes tipos de LI, determinados por TGA.

| Amostra | T _{onset} (°C) | T _{max} | Perda de massa na T _{max} (%) | Perda de massa em 374°C |
|-------------------------------------|-------------------------|------------------|--|-------------------------|
| MCC | 322,9 | 352,3 | 61,5 | 93,1 |
| MCC_C ₄ | 302,6 | 377,3 | 68,5 | 62,1 |
| MCC_C ₂ OH | 301,7 | 367,8 | 65,9 | 77,5 |
| MCC_OH ₂ | 329,5 | 365,1 | 62,5 | 72,3 |
| MCC_(OH ₂) ₂ | 332,6 | 366,0 | 61,3 | 78,4 |

Em relação à perda de massa a 374 °C, todos os tratamentos com LI melhoraram a estabilidade térmica da MCC, destacando novamente as amostras de MCC_C₄. Este resultado corrobora com a perda de massa em T_{max}, onde as amostras MCC_C₄ apresentaram os menores valores entre todas as amostras. Finalmente, a

Figura 39 apresenta as curvas TG e DTG dos LI estudados, observa-se que todos LI apresentam maior estabilidade térmica, comparados à MCC. A maior estabilidade térmica dos LI, comparados à MCC o que também pode ter influenciado a estabilidade térmica geral das amostras de MCC_LI, juntamente com a maior cristalinidade da MCC promovida pelo LI e interações físicas mais fortes, entre os cristais, quando não estão incorporados ao compósito de epóxi.

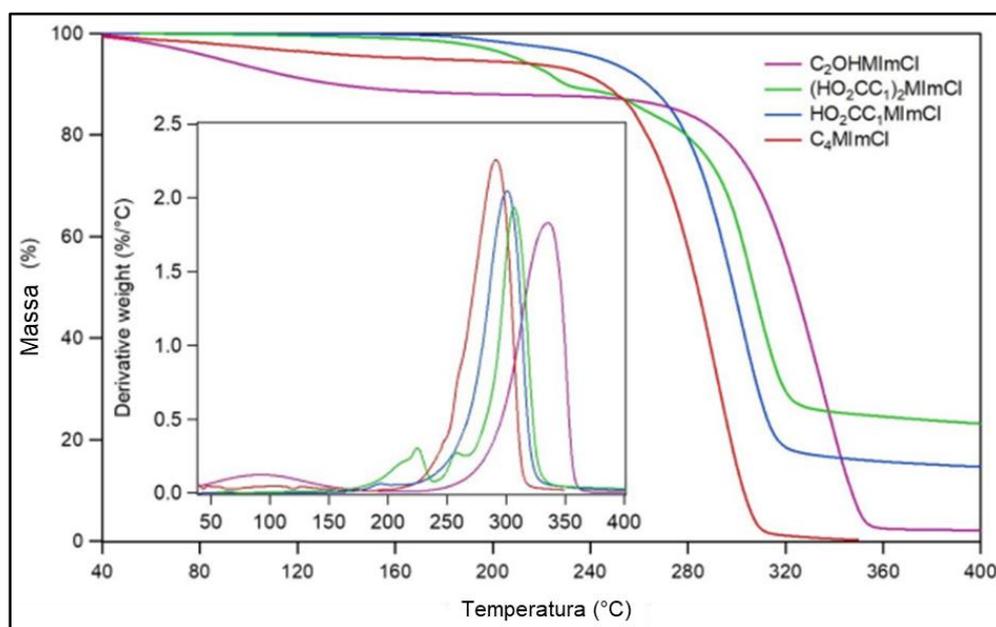


Figura 39: Curvas TG e DTG para os LI utilizados como compatibilizantes.

5.3 Propriedades dos compósitos de polpa de aramida/ epóxi

5.3.1 Cinética de cura

A Figura 40 mostra a curva de DSC para a cinética de cura das amostras de epóxi com a polpa de aramida. Todas as amostras apresentaram um pico exotérmico durante a cura, indicando a formação de uma alta densidade de reticulação, como esperado. Além disso, segundo McCoy et al. (2016), a cinética de cura de uma resina epóxi DGEBA é um sistema de reação complexo e o uso de cargas pode promover diferentes eventos na forma da curva DSC (Neves, Vanzetto, et al., 2021).

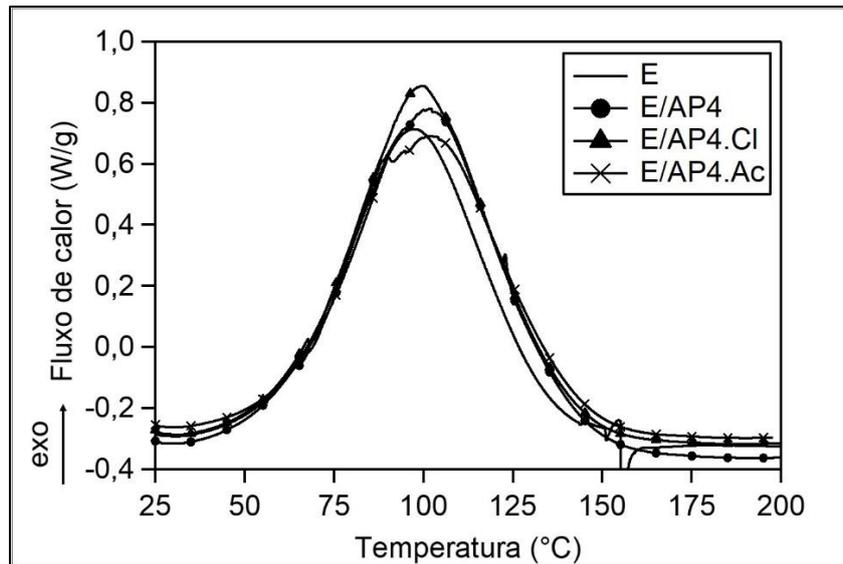


Figura 40: Curvas DSC para epóxi e compósitos epóxi com 0,4 phr de polpa de aramida tratadas ou não com LI.

A Tabela 3 resume as principais temperaturas relacionadas à cura dos compósitos e da resina epóxi pura. Não houveram diferenças significativas para T_{onset} e temperatura relativa ao pico de fluxo de calor, para todos os compósitos ou epóxi pura, o que significa que a AP não influencia no início da cura da resina (Neves et al., 2021). Por outro lado, o calor total liberado durante a cura (ΔH) apresenta um pequeno incremento, quando se utiliza AP, o que pode ser atribuído ao efeito catalítico do reforço na reação de abertura do anel da DGEBA, pela presença de grupos amina na Superfície da AP (Lavoratti et al., 2018).

Tabela 3: Resultados de DSC para a cinética de cura das amostras estudadas.

| Amostra | T_{onset} (°C) | T_{pico} exotérmico (°C) | ΔH (J/g) |
|----------|------------------|----------------------------|------------------|
| E | 56,4 | 97,6 | 281,5 |
| E/AP4 | 57,7 | 101,8 | 331,0 |
| E/AP4.CI | 59,4 | 99,8 | 326,2 |
| E/AP4.Ac | 55,3 | 102,2 | 294,8 |

5.3.2 Propriedades viscoelásticas

A Figura 41 mostra as curvas de módulo de armazenamento (E') vs. temperatura para todos os casos estudados. Todas as amostras apresentaram três regiões principais, observadas para polímeros termofixos, ou seja, estado vítreo (cerca de 30-80 °C), borrachoso (acima de 120 °C) e a região de transição entre estes estados. Para uma análise mais clara do efeito das diferentes polpas, sobre as características dos compósitos de epóxi, um módulo normalizado foi calculado para ambas regiões vítrea (a cerca de 40°C) e borrachosa (a cerca de 140°C) (ou seja, a razão entre o módulo de armazenamento do compósito, E_c , e da resina epóxi pura, E_m) (resultados estes apresentados na Tabela 4).

Comparando os compósitos com as polpas não tratadas e aquelas tratadas com **C4MImCl**, houve um discreto incremento de E' para todos os teores avaliados, tanto na região vítrea quanto na região borrachosa. Para a região vítrea, a discussão segue para os testes de flexão de três pontos, apresentados na próxima seção.

Tabela 4: Módulos de armazenamento normalizados e eficácia do reforço de cargas (C) para os compósitos epóxi/polpas modificadas estudados.

| Amostra | E_c/E_m (at 40 °C) | E_c/E_m (at 140 °C) | C (40/140 °C) |
|-----------------|--|---|--------------------------|
| E/AP2 | 1,05 | 1,02 | 1,03 |
| E/AP4 | 1,10 | 1,32 | 0,83 |
| E/AP6 | 0,98 | 0,79 | 1,24 |
| E/AP2.Cl | 1,06 | 1,06 | 1,01 |
| E/AP4.Cl | 1,21 | 0,93 | 1,30 |
| E/AP6.Cl | 1,36 | 1,32 | 1,03 |
| E/AP2.Ac | 1,39 | 1,18 | 1,18 |
| E/AP4.Ac | 1,14 | 0,95 | 1,20 |
| E/AP6.Ac | 1,21 | 0,98 | 1,23 |

Onde: E_c = Módulo de armazenamento do compósito; E_m = Módulo de armazenamento da matriz de epóxi; C= Constante de eficácia de reforço, definida pela equação 7.

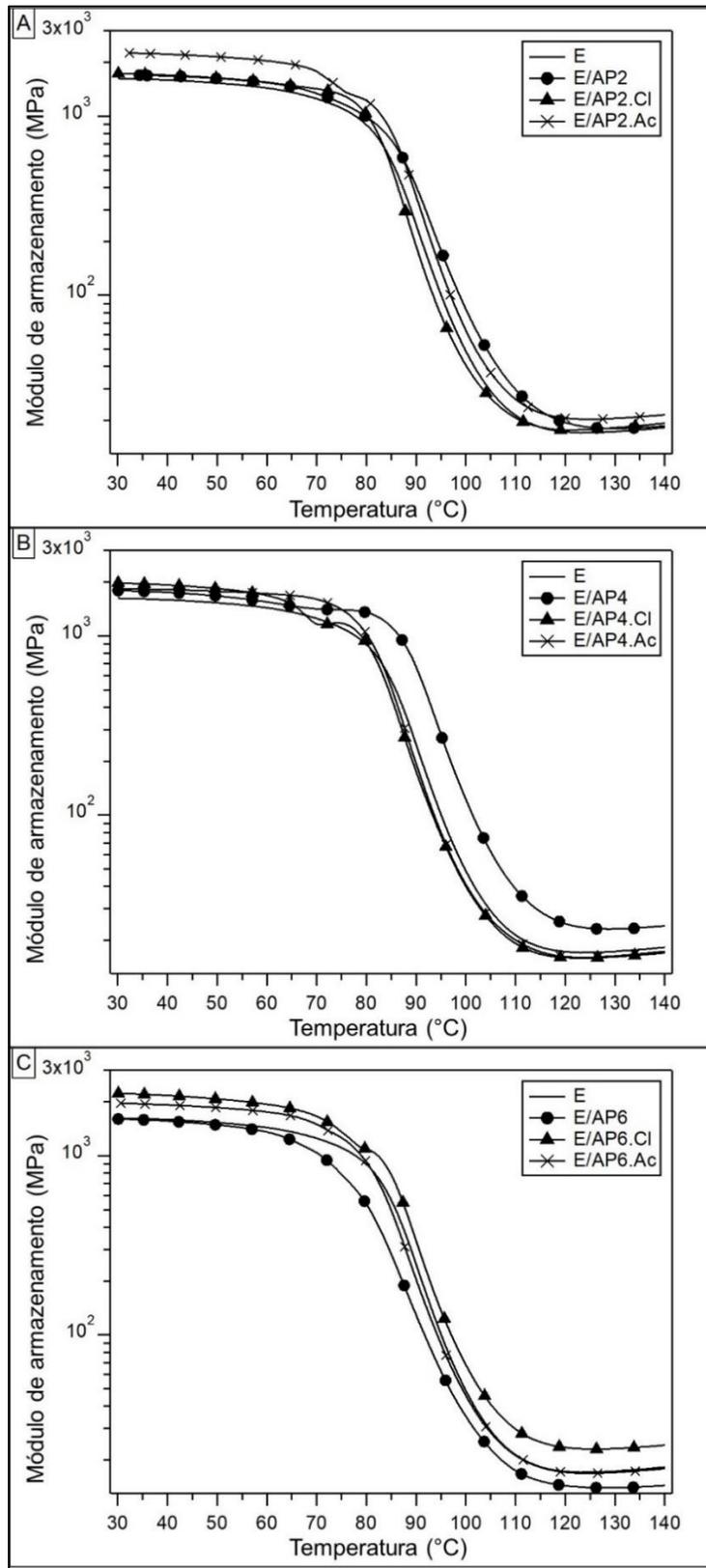


Figura 41: Curvas de módulo de armazenamento para epóxi e compósitos epóxi com 0,2 phr (A), 0,4 phr (B) e 0,6 phr (C) de polpa de aramida, tratadas com diferentes LI.

Para os módulos normalizados, para a região borrachosa, o balanço do teor com melhor interação com a epóxi, o qual possivelmente gera a formação de uma interface com melhores propriedades (i.e., 0,4 phr), foi capaz de igualar os resultados para aquela família E/AP6.Cl. Apesar da maior afinidade das polpas tratadas, o teor do reforço para a região borrachosa é mais importante para a transferência de cargas através dos componentes do compósito, resultado também relacionado aos valores da constante C. Aqueles compósitos com 0,4 phr de polpa não tratada apresentaram os menores valores para a constante C.

Segundo Ornaghi (2010), quanto menor a constante C, maior a eficácia do reforço utilizado no compósito e, portanto, maior a eficácia na transferência de tensão entre a fibra ou partícula e a matriz. Em outras palavras, o teor utilizado de polpa terá um papel mais relevante, comparado ao tratamento, para a transferência dos tempos de relaxação através dos componentes do compósito (i.e., entre a matriz epóxi e a polpa)

As curvas de módulo de perda para todas as amostras são apresentadas na Figura 42. Para a epóxi reforçada com 0,2 phr de polpa (Figura 42A), um pico próximo a 75°C é observado para aquelas amostras tratadas com **C₄MImAc**, relacionado a uma transição β , ou seja, relaxamento da fase fibrosa. Como o módulo de perda da aramida é quatro ordens de magnitude inferior ao seu módulo de armazenamento (Raja et al., 2015), o relaxamento das cadeias da aramida ocorre em temperaturas mais baixas, em comparação à epóxi.

A mesma tendência é ilustrada na Figura 42C, para os sistemas reforçados com 0,6 phr de polpa, independentemente do tratamento utilizado. O ombro observado para esses sistemas enfatiza a hipótese de que o teor de carga exerce um efeito mais significativo no relaxamento homogêneo do compósito (ou seja, quando há apenas um único pico na curva E") do que o tratamento com ambos LI. Em outras palavras, para o teor de 0,6 phr de polpa, há duas relaxações no compósito, a primeira relacionada à polpa e a segundo à matriz epóxi, o que pode estar relacionado a um maior número de agregados formados para este teor.

A interação entre as fibrilas de aramida e a resina epóxi, promovida pelo LI, também deslocou o pico de E" para temperaturas mais baixas, para o teor de 0,4 phr. Conforme discutido anteriormente, a saturação da carga na resina não foi alcançada para este teor, portanto a melhor afinidade e melhor dispersão da polpa diminui o teor de áreas ricas em resina sem reforço (Ornaghi et al., 2010). Além disso, a interação

aprimorada entre as fibrilas e a epóxi aumentou a capacidade de dissipar energia, através da interface.

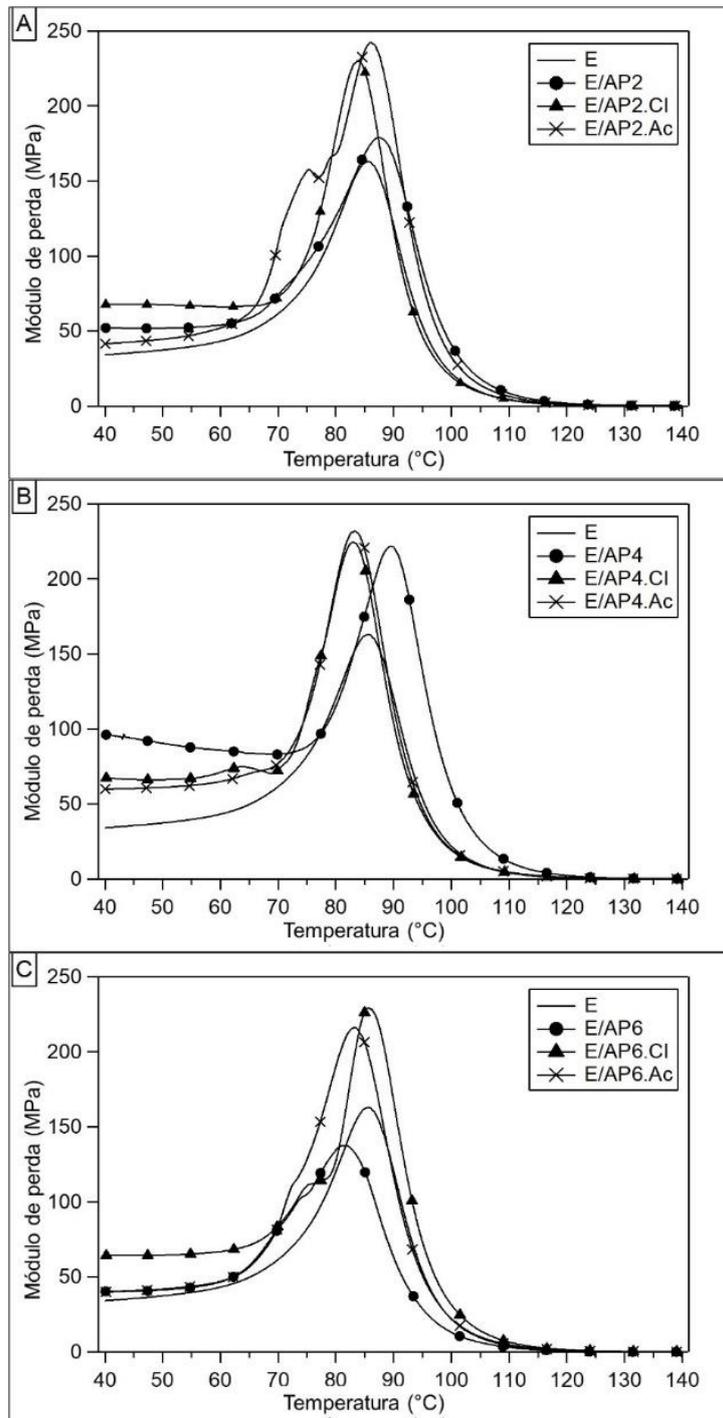


Figura 42: Curvas de módulo de perda para os compósitos com polpa de aramida e resina epóxi, estudados com os teores de reforço de 0,2 phr (A) 0,4 phr (B) e 0,6 phr (C)

As curvas de Tan delta vs. Temperatura para epóxi e seus compósitos com polpa são apresentadas na Figura 43 e as principais propriedades, obtidas a partir dessas curvas, estão representadas na Tabela 5. Para sistemas poliméricos, é possível correlacionar a absorção de energia com a altura do pico de Tan delta, onde a diferença entre os módulos de armazenamento e perda atinge um máximo e, portanto, a dissipação de energia na interface do compósito é maior.

Para a resina epóxi com polpa não tratada, é possível verificar uma diminuição na altura do pico, em relação à resina pura, o que pode estar relacionado a uma pobre interação entre fibra e matriz. Além disso, quanto maior o teor de polpa não tratada, menor a altura do pico de tan δ , resultado novamente relacionado à baixa homogeneidade deste sistema. Por outro lado, quando a polpa foi tratada, com ambos LI, houve aumento da altura do pico de tan δ , independentemente do teor utilizado, destacando-se os compósitos E/AP2.CI e E/AP4.Ac.

Tabela 5: Valores resumidos das curvas de amortecimento para os compósitos epóxi/AP.

| Amostra | T_g (°C) * | Altura do pico * | FWHM (°C) * |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|--------------------|
| E | 93 | 0,53 | 22,2 |
| E/AP2 | 95 | 0,52 | 24,4 |
| E/AP4 | 97 | 0,51 | 22,2 |
| E/AP6 | 90 | 0,49 | 25,8 |
| E/AP2.CI | 91 | 0,63 | 22,1 |
| E/AP4.CI | 90 | 0,59 | 24,2 |
| E/AP6.CI | 93 | 0,54 | 22,8 |
| E/AP2.Ac | 94 | 0,59 | 22,6 |
| E/AP4.Ac | 92 | 0,61 | 23,4 |
| E/AP6.Ac | 92 | 0,58 | 24,7 |

Onde: T_g é a temperatura de transição vítrea, determinada como a temperatura relacionada ao pico das curvas de Tan delta vs. temperatura; FWHM é a largura total na metade dos valores máximos das curvas de Tan delta vs. temperatura.

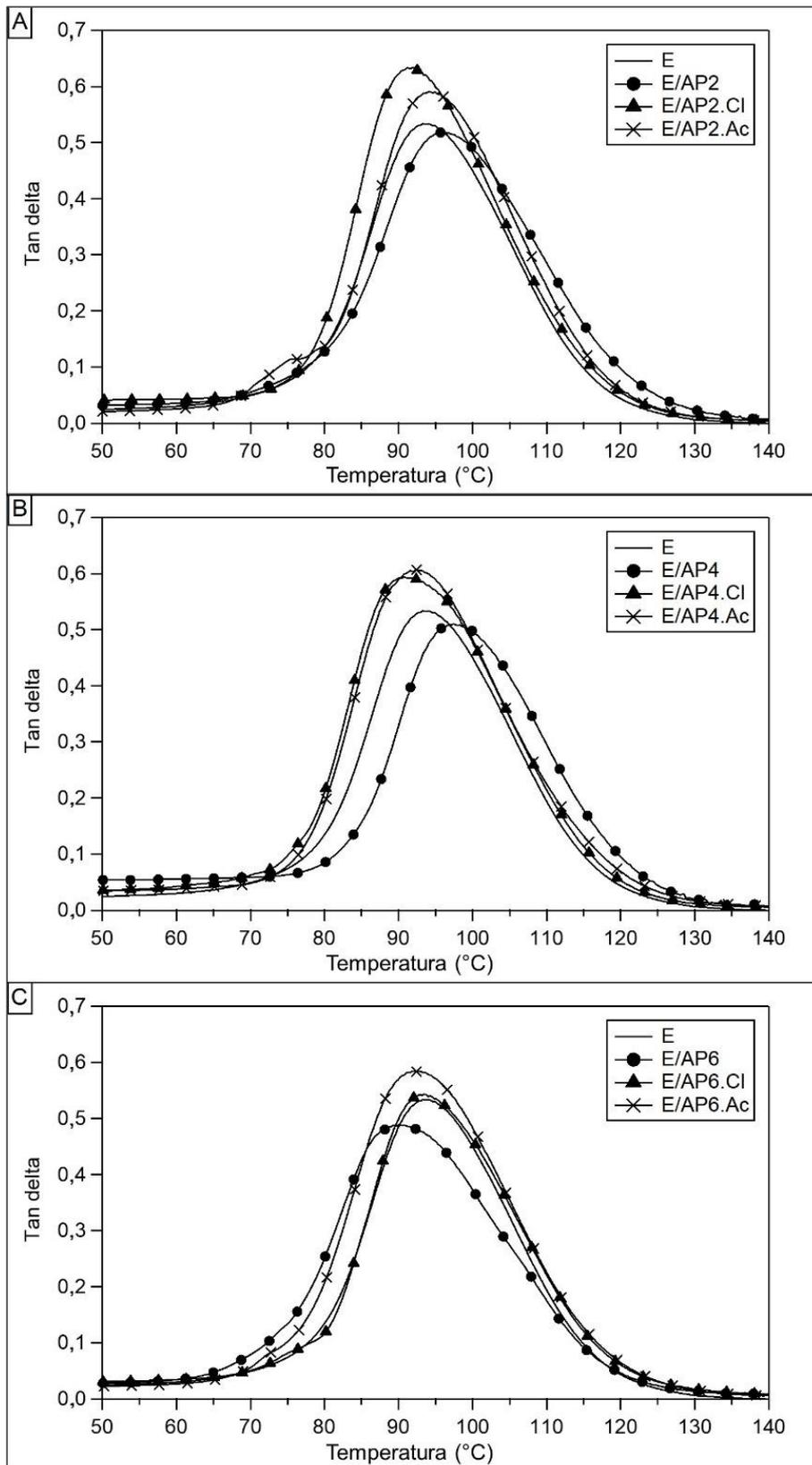


Figura 43: Curvas de Tan delta vs. Temperatura para os compósitos com polpa de aramida e resina epóxi, estudados com os teores de reforço de 0,2 phr (A) 0,4 phr (B) e 0,6 phr (C)

Se uma região interfacial mais forte for formada, entre a matriz polimérica e a AP, a T_g do compósito pode aumentar (Jung & Sodano, 2020). Além disso, o deslocamento das curvas de Tan delta, para temperaturas mais altas, indica mobilidade reduzida das cadeias poliméricas, a partir da adição de cargas, além da adesão interfacial melhorada (Júnior et al., 2012). Nesse caso, as interações interfaciais são governadas por ligações de hidrogênio entre AP-LI e LI-epóxi curada, como representado na Figura 25 a Figura 29.

O uso da AP no compósito também pode dificultar o movimento das cadeias poliméricas. Assim, o uso da AP tratada pode combinar maior T_g e rigidez, para uma estrutura mais reticulada, e maior dissipação de energia, a partir do incremento observado na altura do pico de tan δ . Essas características são apresentadas na Tabela 3, para os compósitos E/AP2.Ac e E/AP6.Cl, em comparação à resina pura. Apesar destas mudanças, quando as polpas tratadas com diferentes LI são utilizadas, observa-se uma diminuição nos valores de T_g . De acordo com Fonseca et al. (2020), a utilização de LI em combinação com endurecedores alifáticos pode diminuir a densidade de reticulação da epóxi quando curada. Esse efeito é devido a diversos mecanismos que competem em paralelo e dificultam a cura do material, diminuindo a T_g .

O parâmetro largura total na metade dos valores máximos, das curvas de amortecimento (Tan delta) (FWHM), pode ser usado para avaliar a homogeneidade do compósito, e quanto menor o valor, maior a homogeneidade (Ornaghi et al., 2010). Neste estudo, os valores de FWHM foram, em sua maioria, semelhantes, o que pode estar associado ao baixo teor de reforço utilizado. Um gráfico de “Cole-Cole” também pode ser usado para avaliar a homogeneidade deste tipo de material (Júnior et al., 2012; Pothan et al., 2003), onde curvas mais estreitas indicam maior homogeneidade (Júnior et al., 2012). Quando se alcança uma melhor distribuição do reforço na matriz polimérica, observa-se uma menor diferença nos tempos de relaxação para cada componente do compósito (isto é, AP + epóxi), principalmente para as amostras com maior teor de AP (0,6 phr). Na Figura 44, pode-se observar que o uso de ambos LI resultou em compósitos mais homogêneos, principalmente para o sal **C₄MImCl**. Neste caso, a interação mais forte, governada por ligações de hidrogênio entre AP-LI e LI-

epóxi curada, também pode melhorar a distribuição da polpa no compósito, assim como discutido para os resultados do módulo de armazenamento.

A Figura 45 apresenta as curvas da análise de DMA a 1 Hz da resina epóxi e seus compósitos. A Tabela 6 apresenta as principais propriedades obtidas a partir destas curvas. Além disso, as Figura 46 e Figura 47 mostram as curvas de DMA em 10 e 100 Hz, respectivamente.

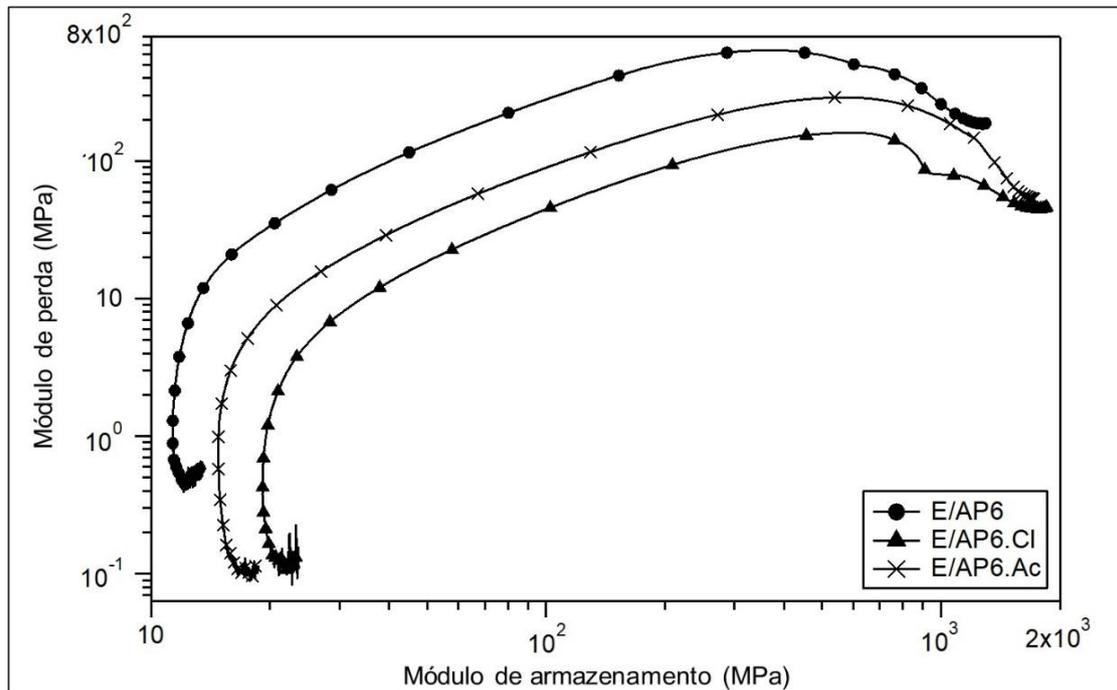


Figura 44: Curvas Cole-Cole para os compósitos epóxi com 0,6 phr de AP.

Tabela 6: Principais Parâmetros viscoelásticos provindos da curva de DMA (a 1 Hz) para epóxi e seus compósitos com 0,4 phr de polpa.

| Parâmetro | Epóxi | AP | C ₄ | HO ₂ | (HO ₂) ₂ |
|--------------------------------------|-------|-------|----------------|-----------------|---------------------------------|
| E'_c/E'_m (at 40 °C) ^a | 1,00 | 0,90 | 0,90 | 1,00 | 0,95 |
| E'_c/E'_m (at 140 °C) ^a | 1,00 | 0,97 | 0,72 | 1,02 | 1,04 |
| C (40/140 °C) ^a | 1,00 | 0,93 | 1,24 | 0,97 | 0,91 |
| E'' (MPa) | 220,0 | 223,2 | 235,3 | 208,5 | 226,9 |
| Altura do pico ^b | 0,84 | 0,76 | 0,81 | 0,74 | 0,74 |
| FWHM (°C) ^b | 15,7 | 17,9 | 18,6 | 17,5 | 16,4 |

^a E'_c e E'_m são módulos de armazenamento do compósito e da epóxi puro, respectivamente; ^b provindo da curva de tan delta.

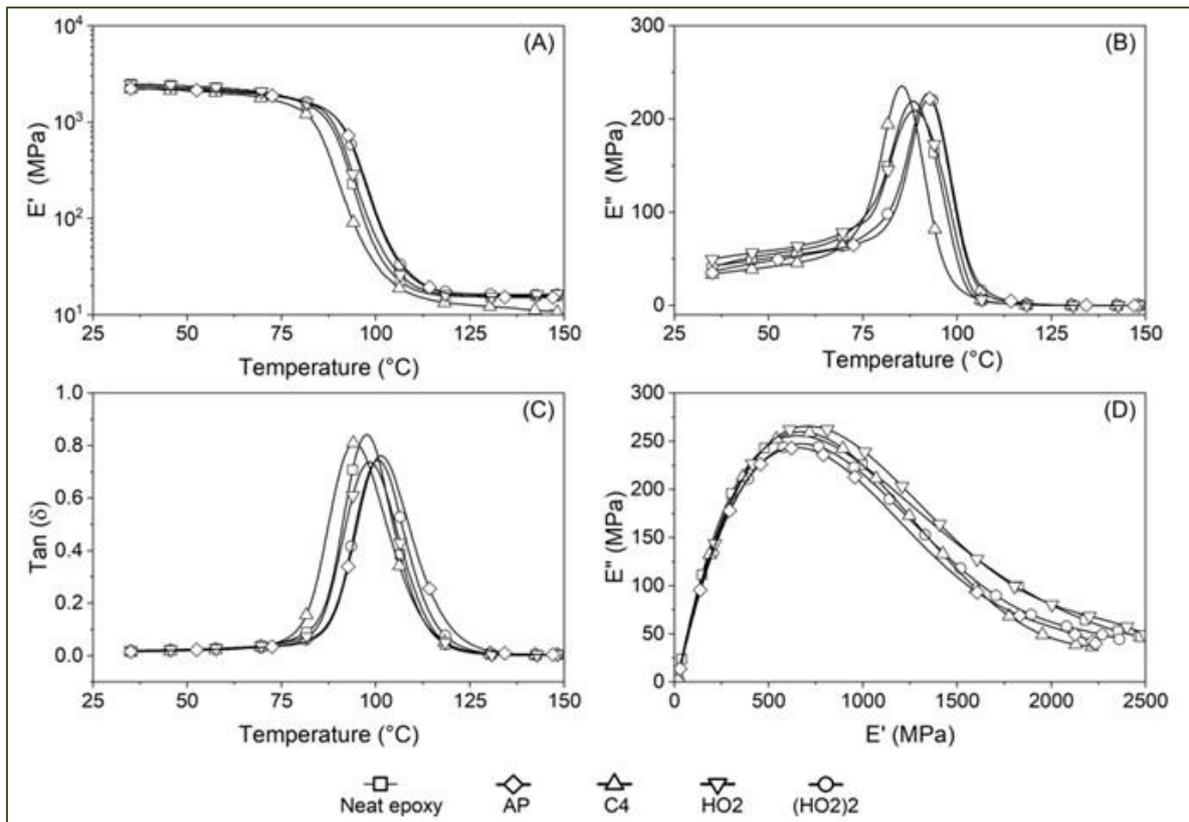


Figura 45: Curvas da análise de DMA de epóxi e seus compósitos com 0,4 phr de polpa a 1 Hz: (A) Módulo de armazenamento, (B) Módulo de perda, (C) tan delta e (D) Gráfico de Cole-Cole.

Todas as amostras apresentaram as três regiões vistas em polímeros convencionais, ou seja, puramente elástica, transição de elástica para borrachosa e puramente borrachosa, conforme evidenciado nas curvas de módulo de armazenamento e perda (Figura 45A-B).

As diferenças no módulo de armazenamento normalizado (E_c/E_m) entre compósitos AP não tratados e tratados com LI nas regiões elástica e borrachosa não foram significativas. Por outro lado, o parâmetro C apresentou valores mais baixos, especialmente para a amostra (HO₂)₂, indicando uma interação matriz-reforço mais forte o que pode estar relacionado à ligação de hidrogênio formada com a matriz e a AP, conforme discutido anteriormente.

Nas curvas de módulo de perda (ver Figura 45B), os compósitos com AP não tratada apresentaram um pequeno ombro, próximo a 75 °C, que pode ser atribuído à formação de agregados. Porém, as curvas de tan delta não apresentaram diferenças

significativas, na frequência de 1 Hz. Apesar disso, ocorreu uma ligeira mudança do pico tan delta para temperaturas mais altas para as amostras HO₂ e (HO₂)₂.

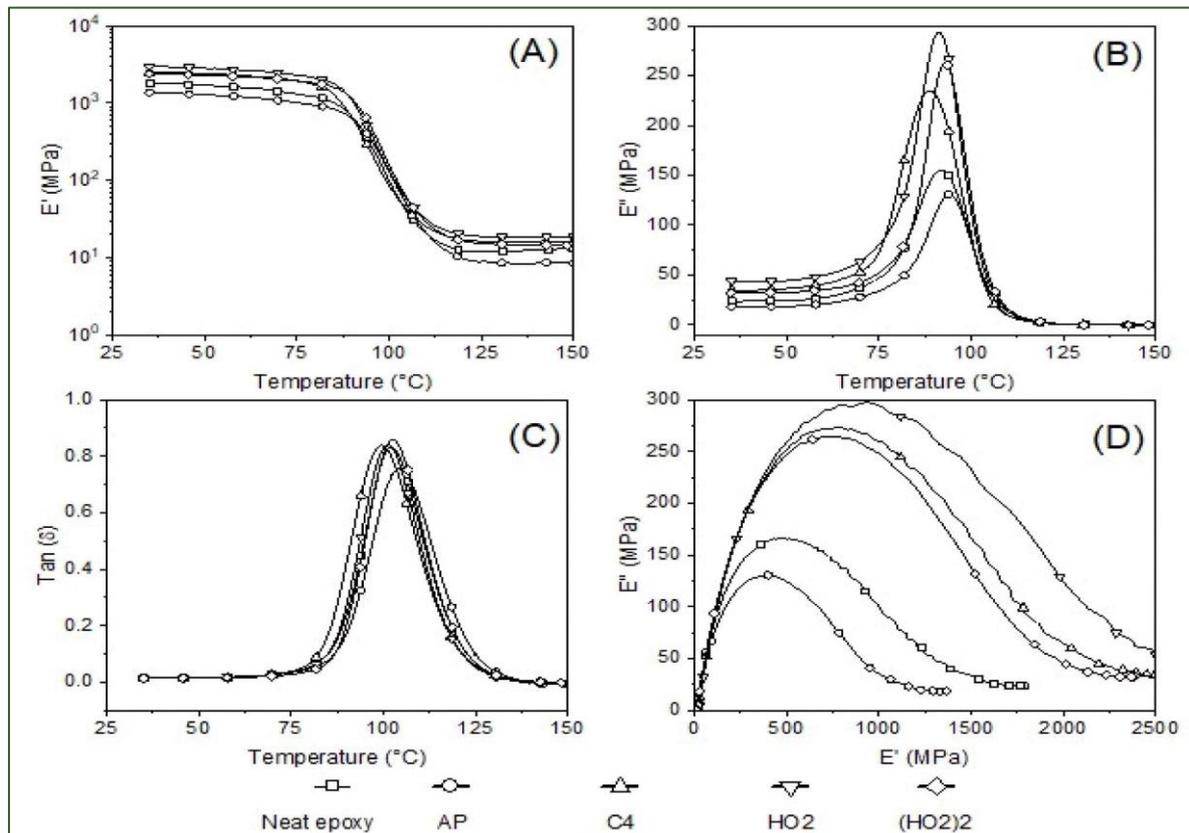


Figura 46: Curvas da análise de DMA de epóxi e seus compósitos com 0,4 phr de polpa a 10 Hz: (A) Módulo de armazenamento, (B) Módulo de perda, (C) tan delta e (D) Gráfico de Cole-Cole.

Os gráficos de Cole-Cole (Figura 45D) das amostras também foram semelhantes, o que pode estar relacionado ao baixo teor de AP utilizado (0,4 phr), embora esta quantidade possivelmente forme menos agregados, como discutido anteriormente. Por outro lado, curvas ligeiramente mais estreitas foram observadas para as amostras HO₂ e (HO₂)₂, em comparação com a epóxi pura, o que pode estar relacionado à melhor distribuição da AP na matriz epóxi.

Na Tabela 6, a epóxi pura apresentou menor largura total na metade dos valores máximos das curvas tan delta (FWHM) devido à ausência de segunda fase (Kerche et al., 2023). Quanto aos compósitos, os valores foram semelhantes, o que novamente pode estar relacionado ao baixo teor de AP, embora tenha sido um pouco inferior para a amostra (HO₂)₂. Finalmente, não foram encontradas diferenças

significativas para a altura do pico de tan delta, o que pode estar novamente relacionado ao baixo teor de AP utilizado.

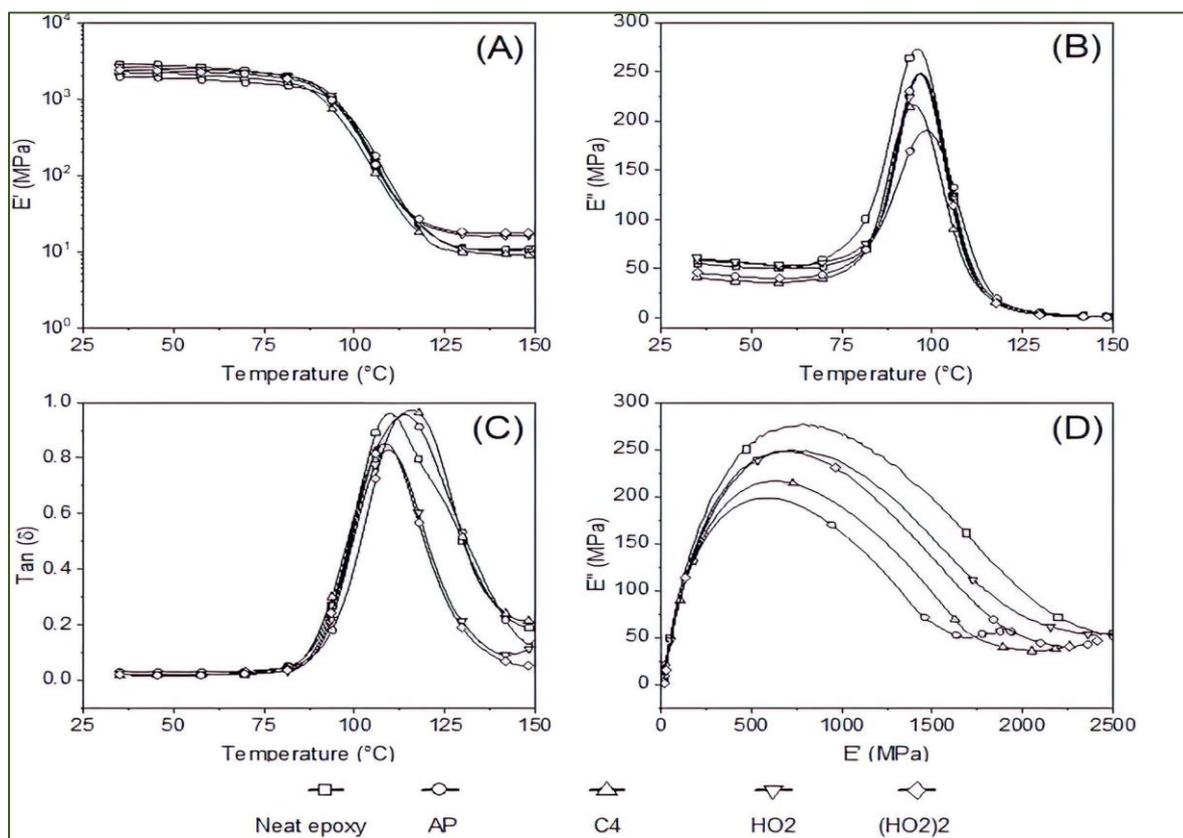


Figura 47: Curvas da análise de DMA de epóxi e seus compósitos com 0,4 phr de polpa a 100 Hz: (A) Módulo de armazenamento, (B) Módulo de perda, (C) tan delta e (D) Gráfico de Cole-Cole.

Física e fenomenologicamente, a variação no movimento molecular é mais significativa para maiores variações de T_g (Obada et al., 2020). Ou seja, a resposta molecular é mais sensível à frequência, o que leva a uma mudança mais abrupta da cadeia polimérica com a temperatura. Quando os valores de T_g são utilizados na equação de Arrhenius, obtém-se a energia de ativação, que dá uma ideia do efeito de reforço naquela região específica (Grambow et al., 2020).

A equação de Arrhenius é comumente usada para quantificar a quantidade média de energia necessária para atingir um determinado evento molecular. Quando utilizada para o pico máximo da curva de tan delta, os valores estão relacionados ao movimento molecular nesta região específica e, se os valores apresentarem maior variação com a temperatura, os valores de energia de ativação serão menores.

A Figura 48 apresenta a energia de ativação (E_a) na transição α relacionada a cada amostra. A E_a permite estimar a energia necessária para iniciar o processo de mobilidade ou relaxação de um segmento da cadeia polimérica. Não houve diferenças significativas em E_a para HO_2 ou $(\text{HO}_2)_2$, o que pode estar relacionado às fortes forças de ligação de hidrogênio desses LI, conforme relatado anteriormente. Além disso, a amostra com polpa não modificada (AP) apresentou maior E_a entre todas as amostras, talvez devido à má distribuição da polpa na matriz epóxi, possuindo algumas regiões com alto teor de AP dificultando o mecanismo de relaxação. Por fim, a amostra C_4 apresentou a menor E_a , o que pode estar relacionado à maior distribuição de AP e à maior interação do **C₄MImCl** com a epóxi, (Pistor et al., 2012).

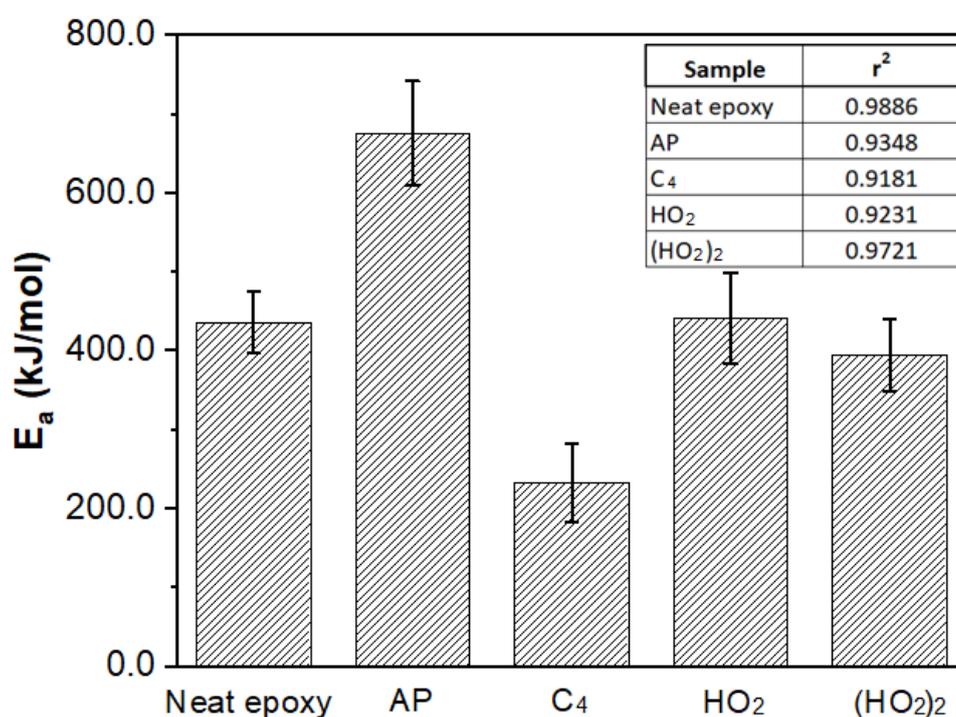


Figura 48: Energia de ativação para o processo de relaxação para epóxi e compósitos à base de epóxi com 0,4 phr de AP tratadas ou não com LI.

A Tabela 7 apresenta os resultados de T_g obtidos em diferentes frequências para epóxi e seus compósitos. No geral, a T_g mudou para temperaturas mais altas em frequências mais altas, o que é esperado devido a uma resposta molecular retardada. Além disso, observa-se uma tendência semelhante para todos os compósitos, com maior T_g para $(\text{HO}_2)_2$ a 10 Hz e para C_4 a 100 Hz. Estes resultados e aqueles apresentados nas Figura 46 e Figura 47 afirmam que eventos viscoelásticos e

processos de relaxação são melhores visualizados em altas frequências para os compósitos de AP-epóxi. Especialmente nas curvas de 10 Hz, diferenças claras entre os compósitos são visualizadas e uma queda mais abrupta para E' é esperada. Por outro lado, os efeitos de reforço e eventos vítreos são melhor visualizados em 1 Hz, como pode ser visto na Figura 45.

Tabela 7: Temperatura de transição vítrea medida em diferentes frequências para epóxi e seus compósitos com 0,4 phr de polpa tratadas ou não com LI.

| Parâmetro | Epóxi | AP | C ₄ | HO ₂ | (HO ₂) ₂ |
|---|-------|-------|----------------|-----------------|---------------------------------|
| $T_g @ 1 \text{ Hz (}^\circ\text{C)}$ | 97,1 | 101,4 | 94,4 | 98,4 | 100,6 |
| $T_g @ 10 \text{ Hz (}^\circ\text{C)}$ | 102,0 | 102,6 | 99,4 | 101,1 | 104,4 |
| $T_g @ 100 \text{ Hz (}^\circ\text{C)}$ | 109,4 | 108,5 | 115,9 | 109,3 | 113,9 |

5.3.3 Propriedades em flexão e tenacidade à fratura

As curvas típicas obtidas nos ensaios de flexão são apresentadas na Figura 49, sendo semelhantes para todas as amostras, provavelmente devido ao baixo teor utilizado do reforço, independentemente de este ser tratado ou não. A análise estatística inferencial foi aplicada às propriedades de flexão e é apresentada na Tabela 8. Os resultados mostram que o uso de ambas polpas, tratadas com LI, não promoveu incrementos para o módulo de flexão, em relação à resina epóxi pura, o que pode ser atribuído, novamente, ao baixo teor da AP.

No entanto, quando comparados àqueles com polpa não tratada, observa-se um incremento significativo para E_f , independentemente do LI utilizado para o tratamento. Este comportamento provavelmente está relacionado à melhor ancoragem da polpa pelo polímero, através da superfície mais rugosa (V. D. da Silva et al., 2018, 2019a). Além disso, o tratamento com C₄MImCl promoveu um incremento significativo de 17% na resistência à flexão, em relação à resina epóxi pura.

A melhor distribuição dos reforços no compósito, e as características interfaciais das polpas tratadas, renderam maior transferência de carga entre a matriz polimérica e as fibras (C. Chen et al., 2019; Jung & Sodano, 2020; J. Wang et al., 2020), o que também aumentou a tensão de ruptura para ambos os compósitos com polpa tratada. Diferentemente, o aparente maior dano à superfície das fibras, causado

pelo sal **C₄MImAc** (ver Figura 23C), pode ter causado diminuição das propriedades mecânicas do reforço e, por consequência, do compósito em geral. Além disso, sua interação com a resina epóxi foi menor, em comparação com o **C₄MImCl** (ver Figura 23A). Por esta razão, apenas o teor de 0,2 phr aumentou a resistência para as amostras **E/AP.Ac**, em comparação com o E/AP2.

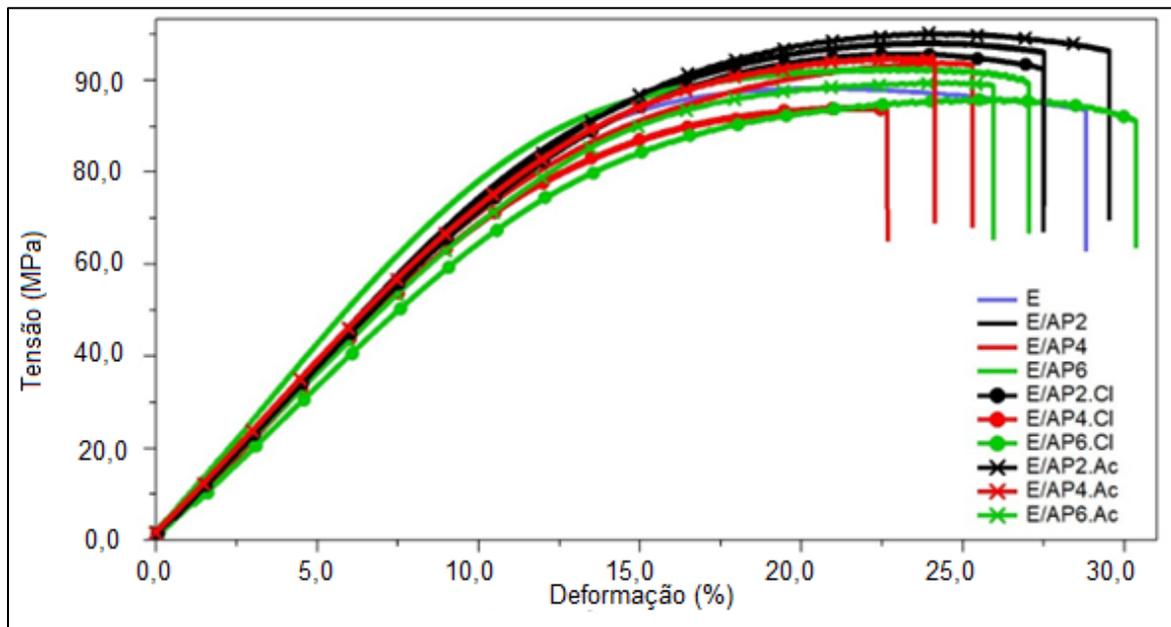


Figura 49: Curvas medianas, obtidas pelo ensaio de flexão em três pontos, da epóxi e seus compósitos com polpa de aramida em diferentes teores, tratadas ou não.

Para todas as amostras, maiores módulos de flexão e resistências foram obtidos para o teor de reforço de 0,4 phr. Acima disso, houve maior contato polpa-polpa, o que talvez tenha diminuído a formação de ligações de hidrogênio entre polpa-LI e epóxi curada-LI. Este fenômeno diminui a transferência de tensão através da interface, mesmo quando o tratamento com LI foi utilizado (Watters et al., 2015).

A Tabela 9 apresenta as principais propriedades mecânicas obtidas para a epóxi e seus compósitos. A resistência à tração dos compósitos HO₂ foi significativamente maior em comparação com as outras amostras. Neste caso, a desfibrilação da AP causada pelo LI e a “ponte” formada entre AP e epóxi podem dificultar o pull-out das fibrilas durante os testes de tração, como também será ilustrado posteriormente. Logo, a carga é transferida eficientemente da matriz epóxi para a AP, para os compósitos de AP tratados com IL.

Tabela 8: Estatística inferencial para os resultados de flexão para resina epóxi e seus compósitos com polpa tratadas ou não com LI em diferentes teores de reforço.

| Amostra | E_f (MPa) * | σ_f (MPa) * | Strain at break (%) * |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| E | 1056 ^{8,7} AB | 95,3 ^{2,7} AB | 23,2 ^{10,3} B |
| E/AP | 929 ^{9,5} A | 91,3 ^{10,9} A | 20,4 ^{14,8} AB |
| E/AP.CI | 1098 ^{13,7} B | 111,4 ^{9,3} C | 18,8 ^{18,2} A |
| E/AP.Ac | 1052 ^{13,6} B | 104,6 ^{11,8} BC | 20,8 ^{13,1} AB |
| F | 4,99 | 9,96 | 2,79 |
| Teor de reforço (phr) | | | |
| 0 | 1056 ^{8,7} AB | 95,3 ^{2,7} AB | 23,2 ^{10,3} B |
| 0,2 | 1030 ^{13,0} AB | 100,9 ^{17,2} AB | 20,3 ^{12,4} AB |
| 0,4 | 1064 ^{13,9} B | 107,2 ^{10,8} B | 19,3 ^{16,0} A |
| 0,6 | 967 ^{13,1} A | 96,1 ^{14,4} A | 20,2 ^{19,3} AB |
| F | 1,52 | 1,96 | 1,73 |

*Nota: os valores em sobrescrito são referentes ao coeficiente de variação; letras maiúsculas diferentes representam diferenças estatísticas entre as médias da propriedade; F = estatística de teste.

Quase todas as amostras de AP-LI apresentaram melhoria significativa no módulo de tração, em comparação com a epóxi pura, mas não houve diferenças entre as amostras com polpa tratada. O menor número de agregados pode ter dificultado a deformação na direção do carregamento. O coeficiente de Poisson também aumentou para HO₂ e (HO₂)₂, em comparação com amostras de epóxi puro e C₄, o que pode estar relacionado à melhoria global da resposta mecânica, independentemente do tipo de LI.

Quanto às propriedades em flexão, a amostra C₄ apresentou o maior módulo médio, o que pode estar relacionado à maior interação com a matriz epóxi, em comparação com os demais LI, governado principalmente por ligações de hidrogênio e empilhamento π-π (Fonseca et al., 2020). Em relação à resistência à flexão, não foram encontradas diferenças significativas entre as amostras, talvez devido à baixa sensibilidade deste teste para capturar mecanismos de falha.

Tabela 9: Propriedades mecânicas médias da epóxi e seus compósitos com polpa de aramida com 0,4 phr de reforço.

| | Resistência à tração (MPa) ^a | Módulo em tração (GPa) ^a | Coef. de Poisson ^a | E _f (GPa) ^a | σ _f (MPa) ^a |
|-------------------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Epóxi | 52,0±4,4 A | 2,63±0,29 A | 0,19±0,03 A | 2,4±0,2 C | 94,5±7,4 A |
| AP | 48,5±6,8 A | 2,87±0,3 AB | 0,21±0,02 AB | 2,2±0,2 AB | 94,8±6,0 A |
| C₄ | 48,3±3,4 A | 3,06±0,49 B | 0,19±0,02 A | 2,6±0,2 D | 93,9±3,6 A |
| HO₂ | 53,3±4,7 B | 3,09±0,40 B | 0,23±0,03 B | 2,4±0,1 C | 88,2±5,8 A |
| (HO₂)₂ | 51,1±4,6 A | 3,36±0,25 B | 0,24±0,02 B | 2,2±0,1 A | 92,0±7,4 A |
| F | 3,10 | 3,23 | 3,20 | 6,05 | 1,22 |

^a Os valores sobrescrito são o desvio padrão; letras diferentes representam diferenças estatísticas entre médias para aquela propriedade; F = estatística de teste.

A análise estatística inferencial foi também aplicada às propriedades de tenacidade e os resultados são apresentados na Tabela 10. Para o K_{IC}, houve uma diminuição significativa para esta propriedade, para os compósitos **E/AP.CI**, não considerando o teor de reforço como fator. Conforme apresentado pelo estudo de RMN (Figura 25) e discutido no trabalho apresentado por Fonseca et al. (2020), o uso do sal **C₄MImCl** pode diminuir a densidade de reticulação, se o sistema for curado à temperatura ambiente, reduzindo a reatividade do endurecedor, por meio de ligações de hidrogênio. Isso também explica a menor tensão máxima, obtida nos ensaios de flexão, pelas amostras de polpa tratadas com este LI e, conseqüentemente, o menor K_{IC}. Além disso, uma correlação entre K_{IC} e módulo de flexão (ver Tabela 8) pode ser encontrada, pois materiais menos rígidos tendem a apresentar maior tenacidade, que é mais pronunciada para os compósitos **E/AP**, novamente não considerando o teor de reforço como fator.

Não houveram diferenças, tanto para K_{IC}, quanto para G_{IC}, quando um maior teor de polpa foi utilizado, o que pode estar relacionado ao baixo teor do reforço. No entanto, diminuições significativas foram observadas para G_{IC} quando a polpa não tratada e teores acima de 0,2 phr foram usados, em comparação com a resina epóxi pura. Segundo Vu et. al. (2018), o aumento em tenacidade dos compósitos pode ser atribuído à presença de obstáculos (ou seja, pontes de fibra), que movem a orientação

e o crescimento da trinca. No entanto, esse efeito só é observado quando os reforços apresentam bom ancoramento pela matriz, o que também altera o padrão de ruptura, conforme discutido acima.

Tabela 10: Análise estatística inferencial para a tenacidade à fratura (K_{Ic}) e taxa de liberação de energia de deformação (G_{Ic}) dos compósitos de resina epóxi e polpa de aramida modificada ou não em diferentes teores.

| Amostra | K_{Ic} (MPa.m²) * | G_{Ic} (kJ.m⁻²) * |
|------------------------------|--|--|
| E | 1,58 ^{5,0} AB | 3,07 ^{4,9} B |
| E/AP | 1,57 ^{9,3} B | 2,61 ^{4,06} A |
| E/AP.CI | 1,31 ^{12,6} A | 2,78 ^{5,8} AB |
| E/AP.Ac | 1,50 ^{20,5} AB | 2,79 ^{14,5} AB |
| F | 2,61 | 3,53 |
| Teor de reforço (phr) | | |
| 0 | 1,58 ^{5,0} A | 3,07 ^{4,9} B |
| 0,2 | 1,42 ^{9,7} A | 2,78 ^{7,8} AB |
| 0,4 | 1,52 ^{20,9} A | 2,74 ^{8,2} A |
| 0,6 | 1,51 ^{16,9} A | 2,59 ^{13,0} A |
| F | 1,52 | 3,12 |

*Nota: Os valores em sobrescrito são o coeficiente de variação; letras maiúsculas diferentes representam diferenças estatísticas entre as médias dessa propriedade; F = estatística de teste.

A Figura 50 apresenta as imagens de MEV das superfícies das trincas nas amostras, causadas pelo ensaio SENB. A utilização das polpas aumentou a zona de deformação plástica (ZPD), principalmente quando o reforço foi tratado com LI. De acordo com Fonseca et al. (2020), uma ZPD maior indica maior capacidade de absorção de energia, por deformação plástica, que está relacionada à melhor ligação entre as polpas tratadas com LI e a resina epóxi curada. Além disso, os compósitos apresentaram uma superfície de fratura mais rugosa, em comparação com a resina pura (Figura 50). Isso também sugere maior absorção de energia, durante o crescimento da trinca, quando a carga foi aplicada (Ma et al., 2021; Vu et al., 2018).

Por fim, os compósitos **E/AP4** apresentaram alguns arrancamentos de fibra, indicados pelas setas na Figura 50B, relacionado à má adesão das polpas à matriz epóxi, o que pode ser parcialmente responsável pelo menor valor de G_{IC} . Nesse caso, a energia necessária para arrancamento da fibra foi menor do que para a quebra da mesma, comportamento este observado para os compósitos com polpas tratada com LI (Figura 50C-D).

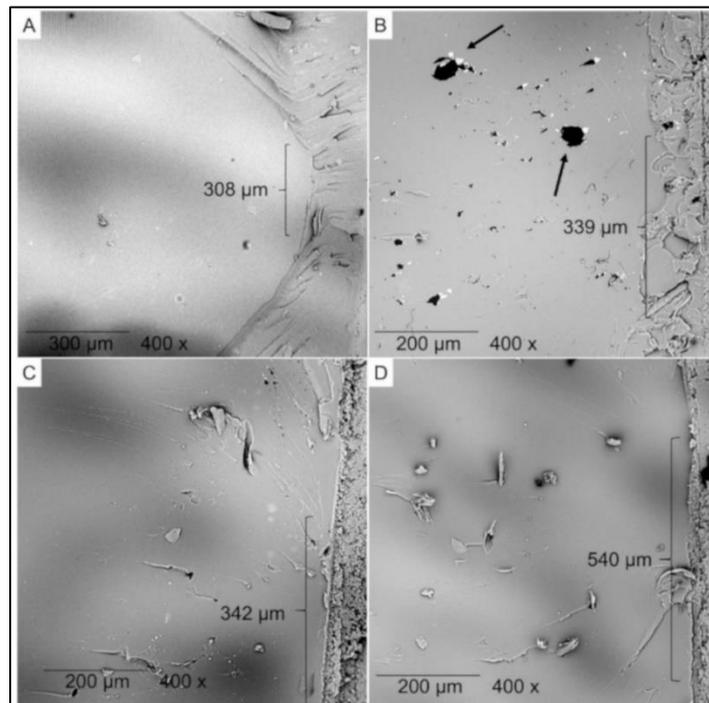


Figura 50: Micrografias MEV da iniciação da trinca na superfície da resina epóxi pura (A), **E/AP4** (B), **E/AP4.Ac** (C) e **E/AP4.CI** (D).

A Figura 51 apresenta imagens MEV dos compósitos de resina epóxi com fratura criogênica. Para a epóxi pura (Figura 51A) observa-se uma superfície de fratura clara, lisa e plana, característica de materiais frágeis (Neves, Vanzetto, et al., 2021). Por outro lado, aqueles compósitos reforçados com AP não tratada ou tratada com LI (Figura 51B-D) apresentaram uma superfície de fratura mais rugosa, relacionada ao desvio do crescimento da trinca.

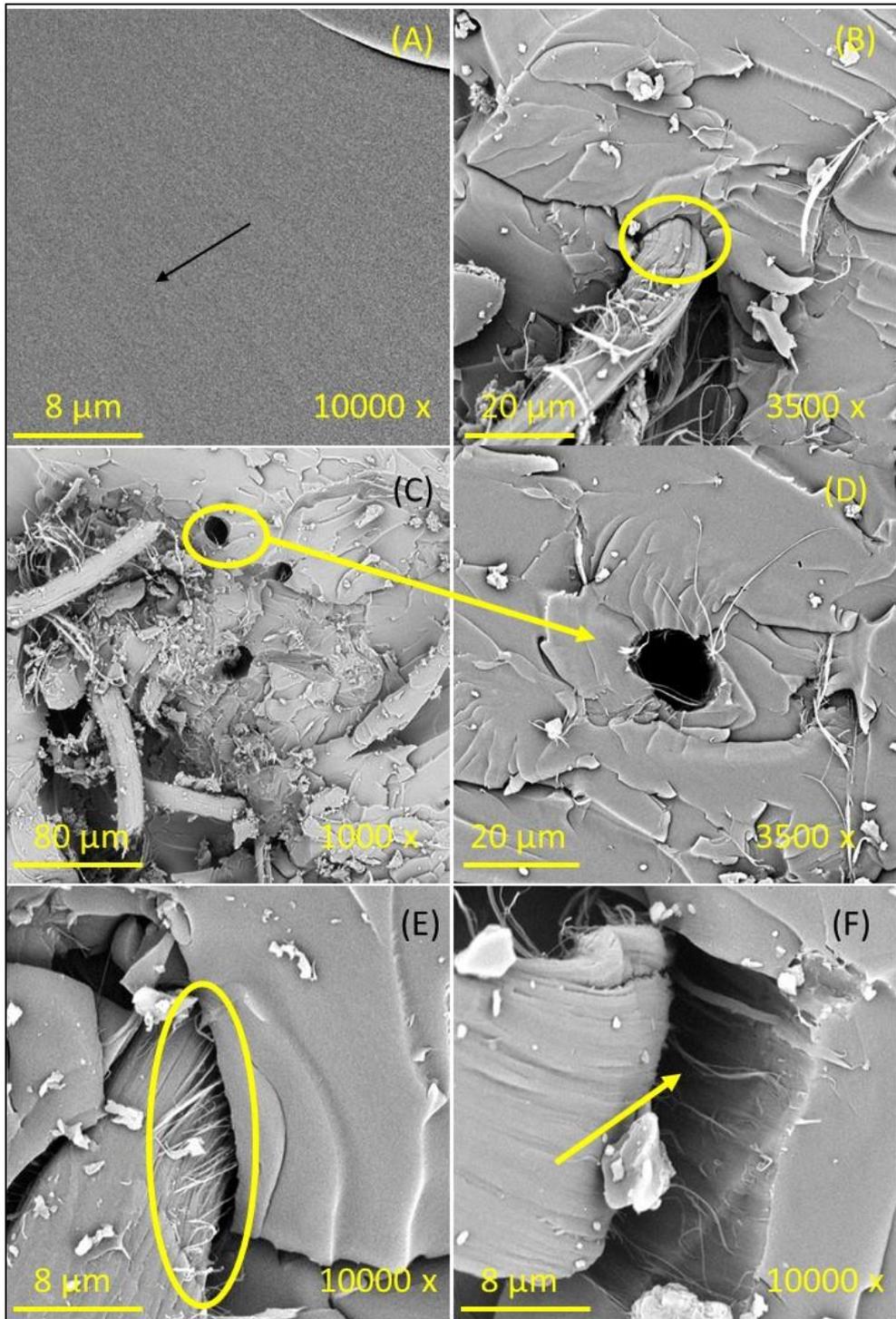


Figura 51: Imagens MEV de amostras fraturadas criogenicamente da epóxi pura (A) e seus compósitos com 0,4 phr de AP (B-D), C₄ (E) e HO₂ (F).

Além disso, devido à baixa compatibilidade entre AP não tratada e epóxi, uma tendência à aglomeração da AP é evidenciada na Figura 51C. A AP não tratada tende a formar agregados devido às interações intermoleculares das fibrilas (principalmente empilhamento π - π e ligações de hidrogênio), o que também traz regiões pobres em

resina (Pistor et al., 2012). Além disso, a fraca interação fibra-polímero no sistema AP-epóxi não tratada é mostrada na Figura 51B (círculo destacando a interface epóxi/AP) e nas Figura 51C-D, onde são apresentados vários furos de remoção de fibra (indicados pelos círculos na Figura 51C-D).

Quando a AP foi tratada com LI (Figura 51E-F), são observadas “novas” micro fibrilas com possível menor razão de aspecto. As micro fibrilas podem evitar o destacamento da AP, aumentando a interação entre AP-epóxi, o que melhora as propriedades interfaciais. Isto se deve às novas ligações de hidrogênio entre a AP tratadas com LI e novos empilhamentos π - π , que interrompem a ligação intermolecular da AP (V. D. da Silva et al., 2019a). Essas novas micro fibrilas com menor razão de aspecto podem alterar o padrão de crescimento de trinca dos compósitos de AP tratadas, conforme indicado na Figura 51E-F. Neste caso, o LI cria micro fibrilas de AP que podem interagir melhor com a AP e epóxi.

5.4 Propriedades dos compósitos de celulose micro cristalina / epóxi

5.4.1 Cinética de cura

A Figura 52 mostra as curvas de DSC para o estudo da cinética de cura da resina epóxi e seus compósitos de MCC/epóxi. A Tabela 11 resume os dados obtidos a partir dessas curvas. Todas as amostras apresentaram pico exotérmico expressivo durante a cura, indicando altas densidades de reticulação. Comparado à epóxi, a incorporação de MCC, com ou sem LI, não causou diferenças significativas na T_{onset} e na temperatura relacionada ao máximo pico exotérmico (Neves, Vanzetto, et al., 2021). Por outro lado, avaliando-se o calor de reação (ΔH), a amostra E/MCC10 apresentou um ligeiro incremento em comparação à epóxi.

A utilização de compostos com elevados teores de hidroxilas livres na superfície pode aumentar consideravelmente a interação das resinas epóxi com endurecedores amina ou outros agentes nucleofílicos. De fato, o carbono do anel epóxi é suscetível a este ataque e, como tal, estas funcionalidades do oxigênio podem servir como catalisadores, acelerando a reação de cura e aumentando o calor total da reação (Lavoratti et al., 2018). Por outro lado, o uso de LI diminuiu ligeiramente o calor total da reação, o que pode ser atribuído ao impedimento estérico promovido pelo LI na superfície da MCC, o que dificulta a já mencionada interação da MCC com a resina epóxi e seu endurecedor.

Tabela 11: Principais resultados derivados das curvas de DSC para cinética de cura da resina epóxi e compósitos de MCC/epóxi.

| Amostra | T _{onset} (°C) | T _{Pico} (°C) | ΔH (J/g) |
|--|-------------------------|------------------------|----------|
| E | 62,0 | 110,6 | 427,5 |
| E/MCC10 | 61,6 | 107,8 | 459,3 |
| E/MCC_C410 | 61,2 | 111,3 | 418,9 |
| E/MCC_HO ₂ 10 | 61,4 | 106,7 | 410,4 |
| E/MCC_(HO ₂) ₂ 10 | 61,1 | 111,7 | 413,7 |
| E/MCC_C ₂ OH10 | 61,3 | 111,0 | 397,2 |

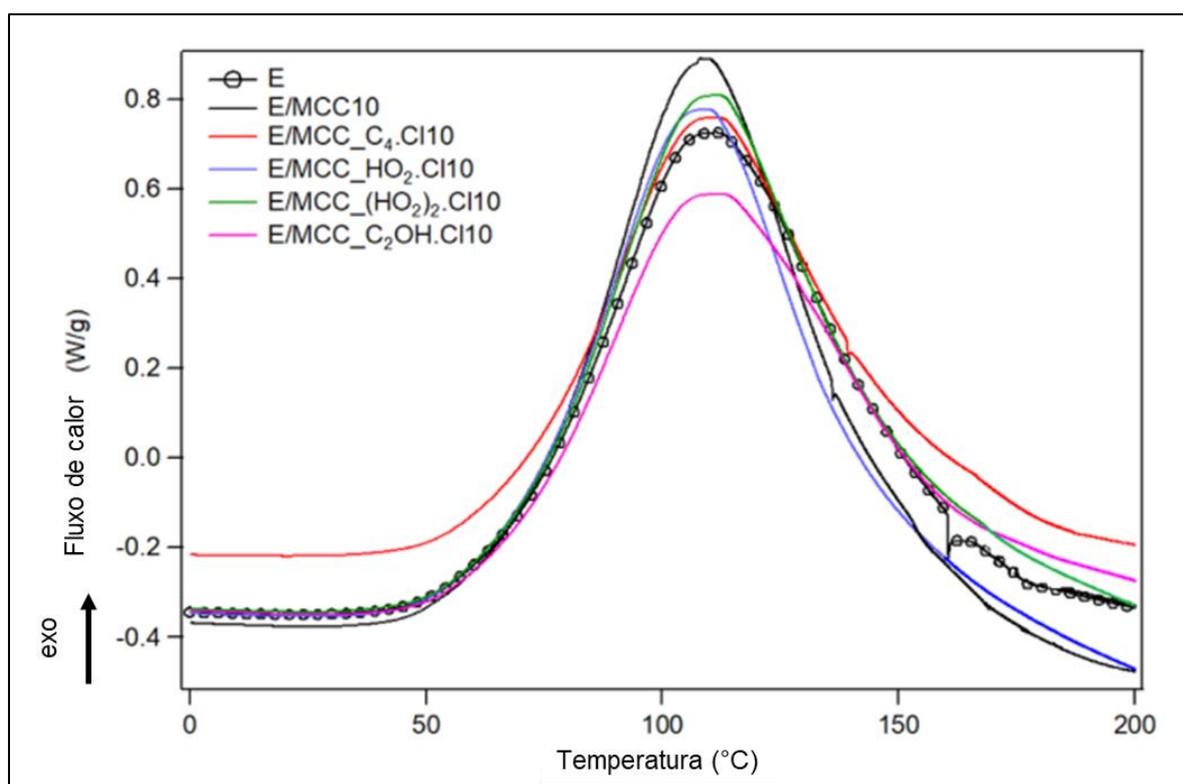


Figura 52: Curvas DSC para epóxi e compósitos MCC/epóxi com 10 phr de reforço, modificados ou não.

5.4.2 Propriedades viscoelásticas

As curvas de módulo de armazenamento para a resina epóxi e seus compósitos de MCC-LI são mostradas na Figura 53, e os resultados correspondentes

estão compilados na Tabela 12. Todas as amostras apresentaram as três principais regiões características dos polímeros termofixos: vítreo (cerca de 40-80 °C), transição vítrea e borrachosa (acima de 120 °C). Tanto nas regiões vítreas como borrachosa, as amostras E/MCC_C45, E/MCC(HO₂)₂10 e E/MCC_C₂OH10 obtiveram maiores resultados para módulo de armazenamento. Para o compósito E/MCC_C45, com uma quantidade maior de reforço de MCC_C4 de 10 phr (E/MCC_C410), os ganhos nos módulos de armazenamento não foram apenas diminuídos, mas agora o LI foi prejudicial devido ao possível toque partícula - partícula e uma interface inferior formada entre a matriz epóxi e a MCC, o que diminui os valores do E' normalizado nas regiões vítreas e borrachosa (Yasin et al., 2021, 2022) em comparação com E/MCC_C45.

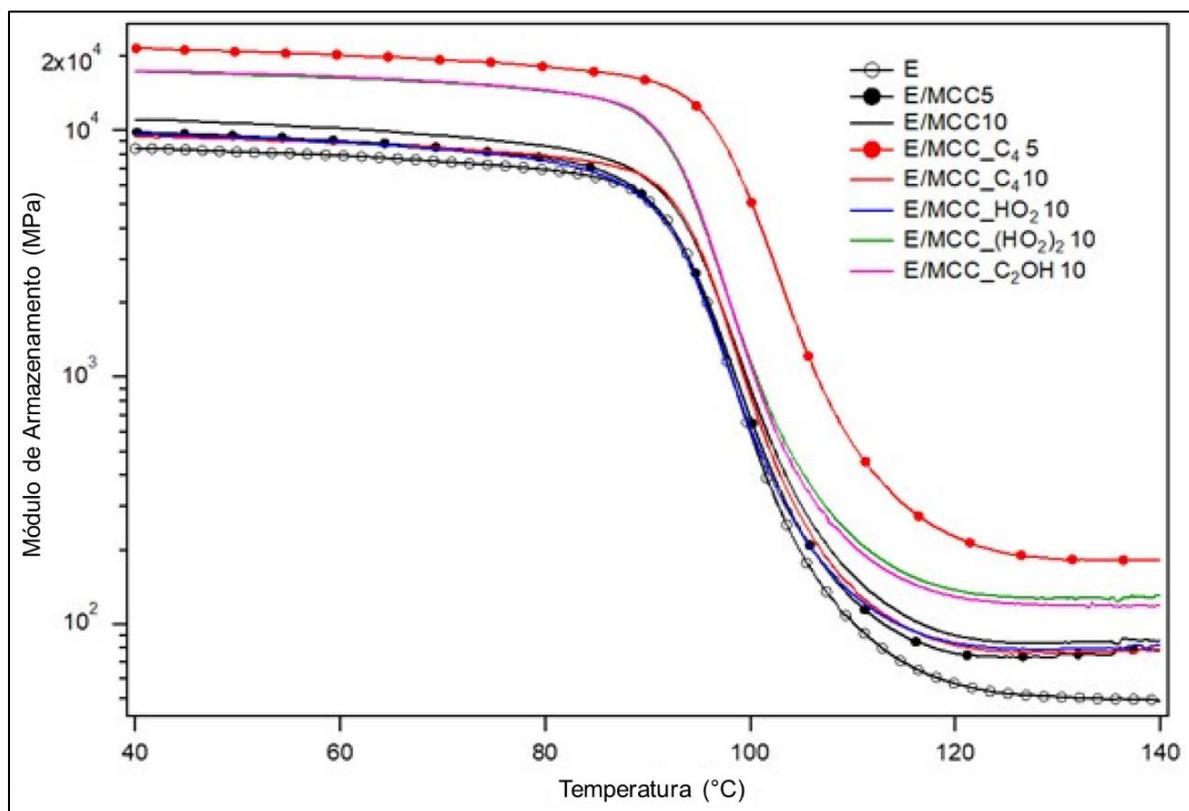


Figura 53: Curvas de módulo de armazenamento para epóxi e compósitos MCC/epóxi.

Valores baixos para a constante C também foram observados para aquelas amostras E/MCC_C45, E/MCC_C410 e E/MCC_HO₂10. Valores de constante “C” baixas correspondem a maior eficácia do reforço. Este é o resultado de uma

combinação complexa de fatores, incluindo a força da interação interfacial, quantidade de agregados e dispersão da carga (Ornaghi et al., 2012). Em geral, uma maior quantidade de interface entre os componentes do compósito é o principal responsável pela restrição das redes poliméricas da epóxi, necessitando de maior energia para sua vibração e deslocando de E'_g para valores maiores (Neves, Vanzetto, et al., 2021).

Tabela 12: Módulos de armazenamento normalizados e eficácia do reforço de cargas (C) para os compósitos MCC/epóxi.

| Amostra | E_c/E_m (a 40 °C) | E_c/E_m (a 140 °C) | C (40/140 °C) |
|--|---------------------------------------|--|----------------------|
| E/MCC5 | 1,16 | 1,59 | 0,73 |
| E/MCC10 | 1,31 | 1,74 | 0,75 |
| E/MCC_C45 | 2,55 | 3,69 | 0,69 |
| E/MCC_C410 | 1,12 | 1,60 | 0,70 |
| E/MCC_HO ₂ 10 | 1,15 | 1,67 | 0,68 |
| E/MCC_(HO ₂) ₂ 10 | 2,05 | 2,65 | 0,78 |
| E/MCC_C ₂ OH10 | 2,07 | 2,41 | 0,86 |

As curvas para o módulo de perda (E'') estão compiladas na Figura 54, correspondendo a resposta viscosa dos compósitos, sendo dissipadas na forma de calor (Neves, Vanzetto, et al., 2021). As amostras E/MCC_C45, E/MCC(HO₂)₂10 e E/MCC_C₂OH apresentaram maior altura de pico entre todas as amostras, o que pode estar relacionado à maior capacidade desses compósitos de dissipar energia na forma de calor (Ornaghi et al., 2012). Além disso, todos os compósitos apresentaram um pico E'' mais amplo e mais alto (em comparação com a epóxi pura) sem relaxações secundárias (como transições β ou γ), independentemente do tratamento com LI, o que é característico para compósitos com baixo teor de agregados (Yasin et al., 2021). Picos mais altos são esperados para materiais compósitos em comparação com polímeros puros, uma vez que uma segunda fase representa uma descontinuidade no sistema. Além disso, o alargamento do pico E'' é consequência do fortalecimento do material (Ornaghi et al., 2012).

As amostras E/MCC_C45, E/MCC_(HO₂)₂10 e E/MCC_C₂OH10 apresentaram as curvas E" mais largas e mais altas, destacando suas maiores capacidades de dissipação de energia. Este comportamento pode estar relacionado à melhor dispersão da MCC nestes compósitos. O tratamento da MCC com **C₄MImCl** só foi eficaz quando a carga correspondente foi utilizada abaixo de sua saturação na matriz (abaixo de 10 phr), quando o mecanismo de formação de ligações de hidrogênio entre o LI e o endurecedor é mais eficaz. Em outras palavras, é possível que um alto teor de carga gere um alto teor de agregados que, por sua vez, dificulte a formação de ligações de hidrogênio entre o endurecedor e o LI, conforme mencionado anteriormente.

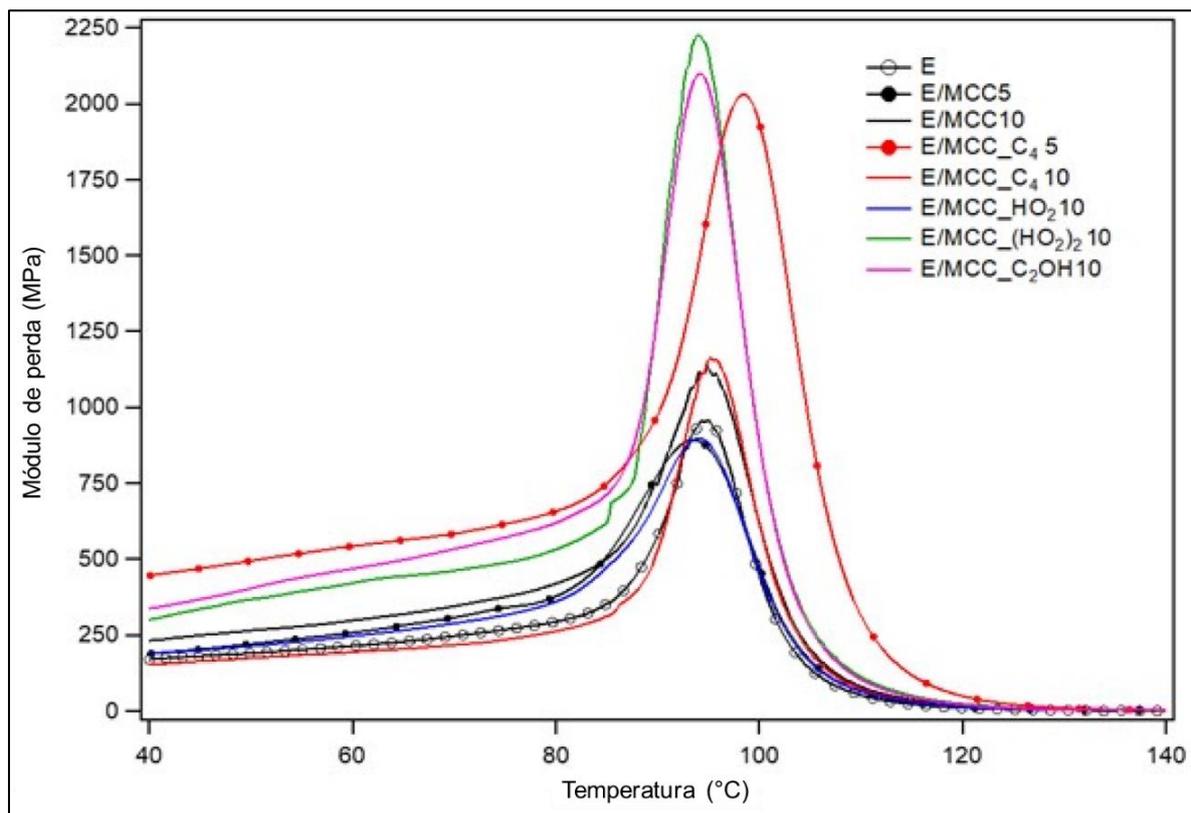


Figura 54: Curvas de módulo de perda para epóxi e compósitos MCC-LI/epóxi.

A Figura 55 apresenta as curvas de amortecimento e a Tabela 13 resume os principais resultados destas curvas. A amostra E/MCC_C45 apresentou a maior T_g. Se uma região interfacial mais forte for formada entre uma matriz polimérica e o reforço, a T_g do compósito pode aumentar (Jung & Sodano, 2020). Além disso, a mudança das curvas de amortecimento para temperaturas mais altas indica menor

mobilidade das cadeias poliméricas e maior adesão interfacial (Júnior et al., 2012). Além disso, é possível que a formação de ligações de hidrogênio entre o LI e o endurecedor AH-260, e, conseqüentemente, com a resina epóxi curada, tenha promovido uma interface melhorada, o que diminuiu a mobilidade da cadeia polimérica em temperaturas mais elevadas. Essa maior rigidez reduziu sua capacidade de absorção de energia, relacionada à menor altura do pico em sua curva de amortecimento, conforme melhor discutido na próxima seção relacionada ao comportamento em tenacidade.

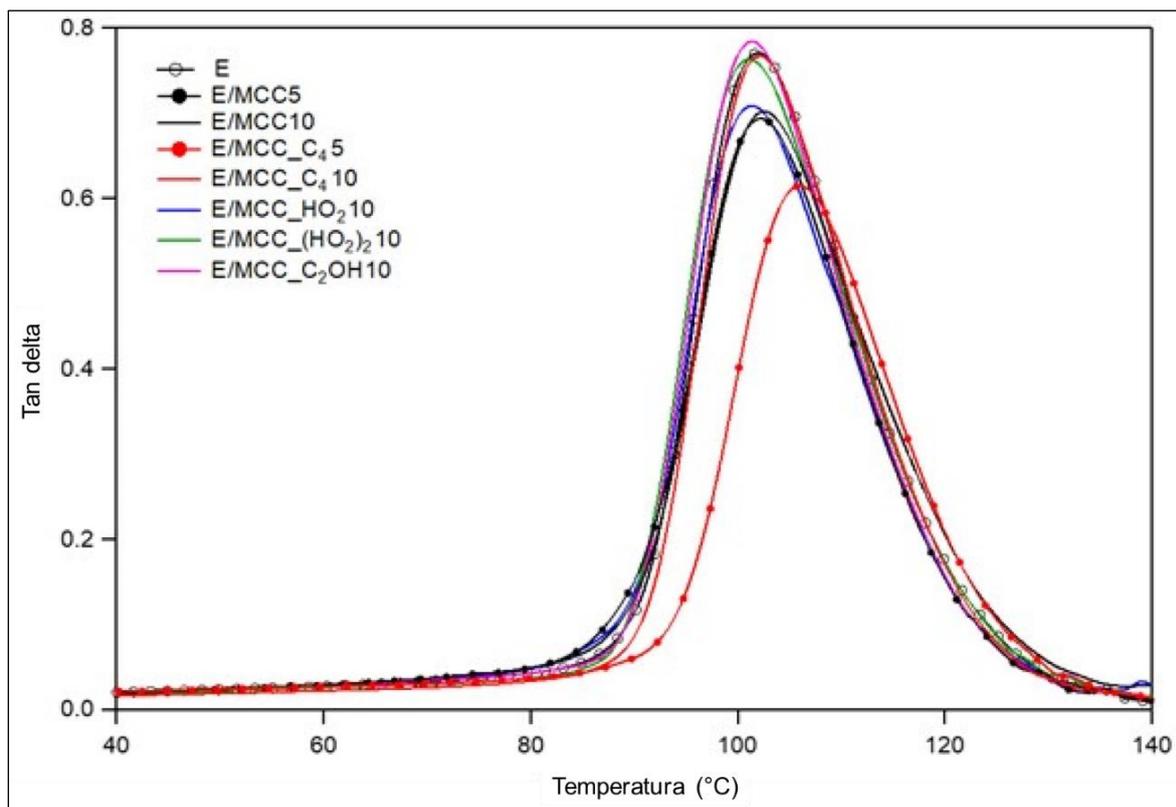


Figura 55: Curvas de amortecimento para epóxi e compósitos MCC/epóxi.

Apesar da ligação de hidrogênio mais fraca formada entre o LI **C₂OHMImCl** e o endurecedor AH260, comparado ao **C₄MIMCl** (ver Figura 25 e Figura 29), houve uma alta interação (possivelmente por ligações de hidrogênio) entre a MCC e o **C₂OHMImCl** conforme discutido na seção de DRX (ver Figura 35). Esses resultados podem estar relacionados ao maior pico da E/MCC_C₂OH10 e aos maiores valores de módulo em tração e resistência à flexão, apresentados na próxima seção.

Tabela 13: Resultados derivados das curvas de amortecimento para epóxi e os compósitos MCC/epóxi.

| Amostra | T _g (°C) ¹ | Altura do Pico ¹ | FWHM (°C) ¹ |
|--|----------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| E | 101 | 0,76 | 17,6 |
| E/MCC5 | 101 | 0,69 | 18,3 |
| E/MCC10 | 102 | 0,69 | 19,33 |
| E/MCC_C ₄ 5 | 106 | 0,61 | 17,48 |
| E/MCC_C ₄ 10 | 101 | 0,76 | 17,31 |
| E/MCC_HO ₂ 10 | 101 | 0,70 | 18,28 |
| E/MCC_(HO ₂) ₂ 10 | 100 | 0,76 | 18,67 |
| E/MCC_C ₂ OH10 | 101 | 0,78 | 17,51 |

O parâmetro FWHM pode ser usado para avaliar a homogeneidade do compósito, e quanto menor o valor, maior a homogeneidade (ver Tabela 13). A amostra E/MCC10 apresentou o maior valor, o que pode estar relacionado à resistência interfacial insuficiente entre a MCC e epóxi para dispersar homogeneamente o alto teor de 10 phr de MCC.

A Figura 56 mostra as curvas Cole-cole para a epóxi e seus compósitos contendo MCC modificada com LI. Quando se atinge uma melhor distribuição da carga na matriz polimérica, apresenta-se uma menor diferença nos tempos de relaxação para cada componente do compósito, estreitando a curva (Pothan et al., 2003). Em comparação com a epóxi (E), todos os compósitos apresentaram curvas mais largas. Além disso, devido aos seus melhores resultados para E' e E'', as amostras E/MCC_C₄5, E/MCC_(HO₂)₂10 e E/MCC_C₂OH10 apresentaram curvas com picos mais elevados, embora os picos de E/MCC_(HO₂)₂10 e E/MCC_C₂OH10 estejam mais estreitos. Estes resultados indicam que apesar das diferenças na força da ligação de hidrogênio entre o LI e a matriz epóxi, o tipo de LI não influencia a distribuição da MCC no compósito, uma vez que todos os gráficos de Cole-Cole apresentaram comportamento mais estreito para todos os compósitos com MCC-LI.

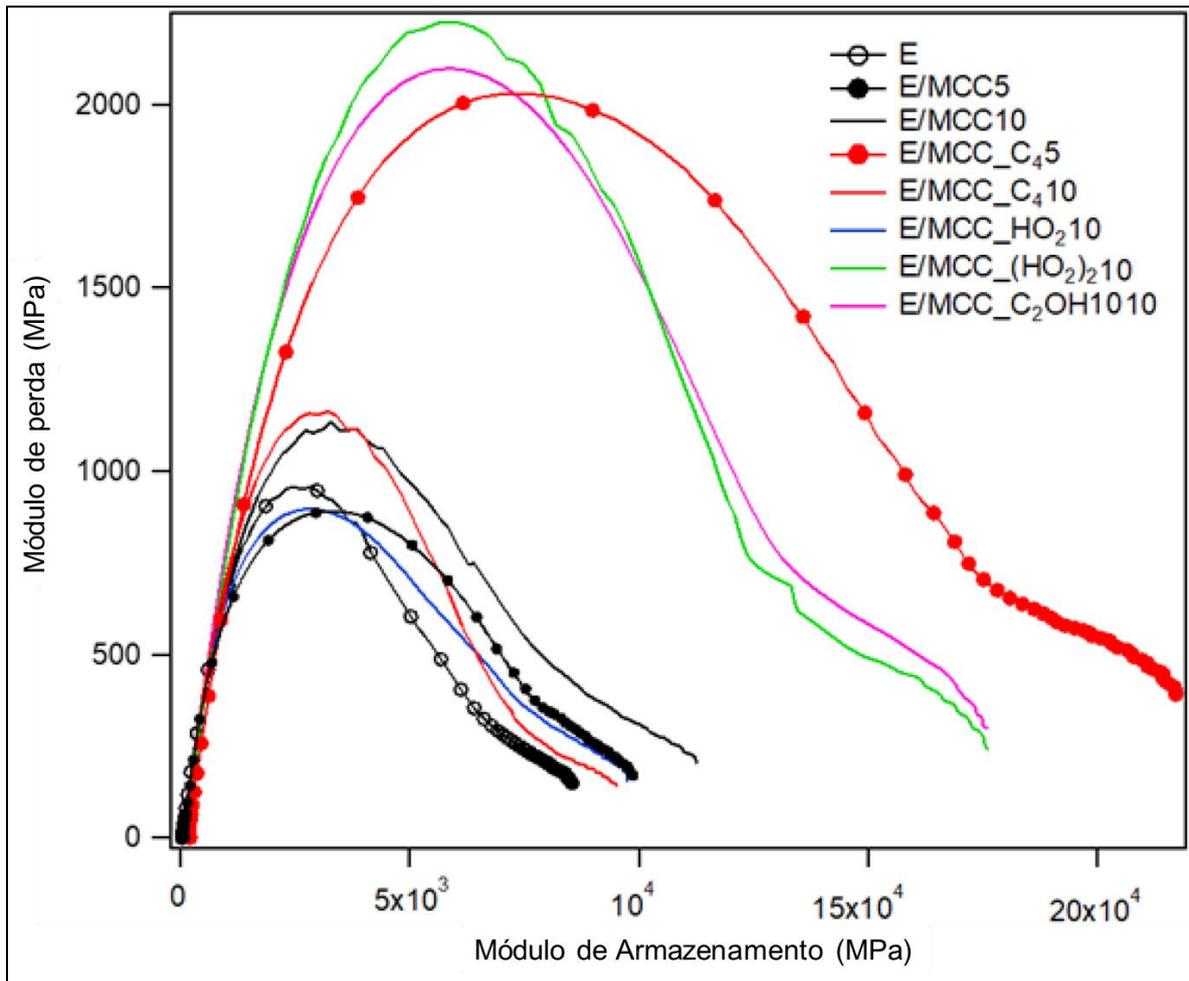


Figura 56: Curvas Cole-Cole para epóxi e compósitos MCC/epóxi.

5.4.3 Propriedades mecânicas e tenacidade à fratura

Curvas típicas para os ensaios de tração e flexão são apresentadas na Figura 57 e Figura 58, respectivamente, e são semelhantes para todos os compósitos, independente do LI ou MCC utilizado. Porém, para epóxi pura, os resultados demonstram um comportamento um pouco diferente, tendo estes uma maior deformação plástica. Isso não ficou evidente para os compósitos, o que provavelmente está relacionado ao alto teor de MCC utilizado como reforço (Yue et al., 2018), evidenciado pelas curvas de ensaio de flexão.

A Tabela 14 compila os resultados dos ensaios de tração, e fica evidente que quando a MCC foi tratada com algum LI, ocorreu uma melhora significativa tanto no módulo em tração quanto no módulo de cisalhamento para os compósitos, especialmente para E/MCC_HO₂10 e E/MCC_C₂OH10. Isso pode ser devido a uma

melhor distribuição da carga, proporcionando maior transferência de carga entre a matriz polimérica e o reforço (Jung & Sodano, 2020; Neves, Kerche, Monticeli, et al., 2022; J. Wang et al., 2020), enrijecendo o compósito globalmente. Este comportamento também pode ser responsável pela diminuição do coeficiente de Poisson, quando os compósitos com MCC tratada com LI são comparados com aqueles com MCC sem tratamento.

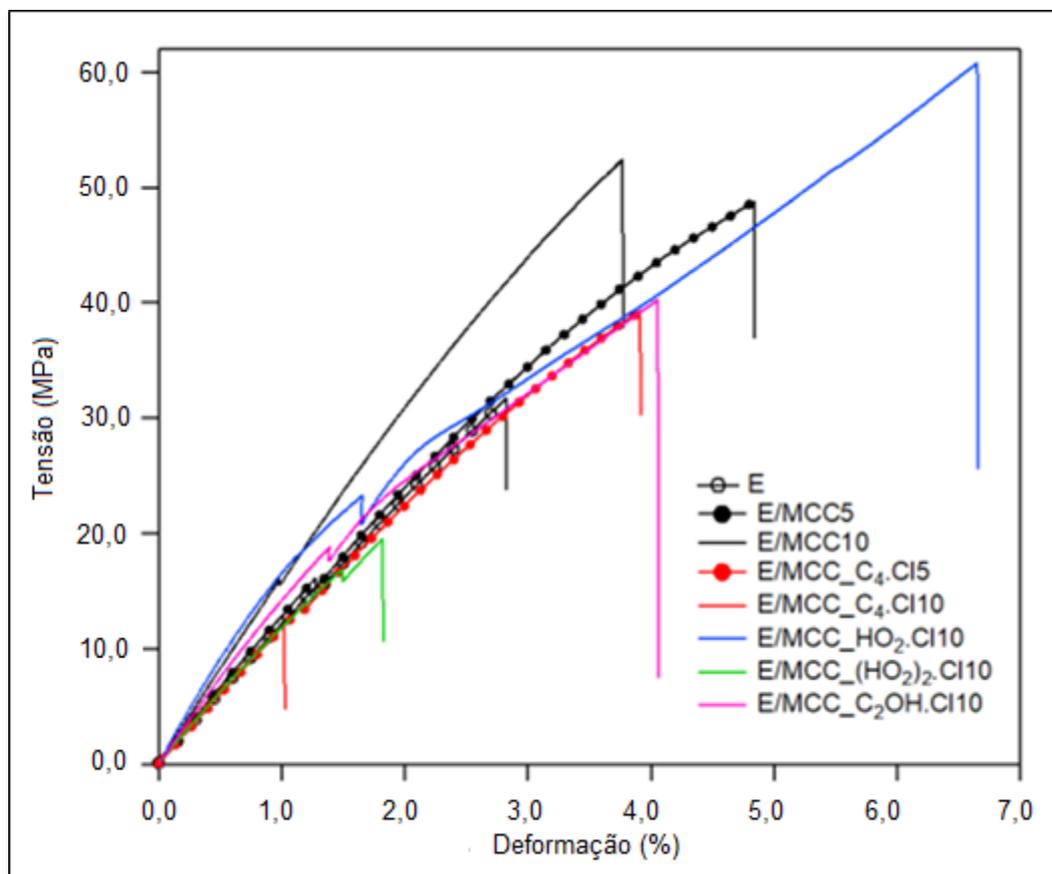


Figura 57: Curvas medianas para os ensaios de tração para epóxi e compósitos MCC/epóxi.

As propriedades mecânicas do compósito MCC/epóxi podem ser ligadas às propriedades dos constituintes isolados aplicando o princípio correspondente da viscoelasticidade ao correspondente elástico do material. Então, o coeficiente de Poisson torna-se iminente porque a resposta mecânica do compósito é muito mais sensível à rigidez do reforço do que a da matriz. Conseqüentemente, partículas melhor distribuídas facilitam a transferência de carga por tensões de cisalhamento na interface. Este mecanismo reduz a deformabilidade no sentido transversal de aplicação da carga para os ensaios de tração (Okoli & Smith, 2000) e,

consequentemente, diminui os valores de ν . Os compósitos com MCC tratadas com LI apresentaram menores valores para o coeficiente de Poisson em relação ao MCC/epóxi não modificado, especialmente a amostra E/MCC_C₂OH10. Então, o LI pode aumentar a carga transferida entre a matriz epóxi e a MCC, talvez pela ligação de hidrogênio formada entre a MCC e o endurecedor, como é evidente nos resultados de RMN (veja Figura 25 a Figura 29).

Tabela 14: Principais resultados provindos das curvas de tração para epóxi e compósitos MCC/epóxi.

| Amostra | Módulo em tração (MPa) ¹ | Resistência a tração (MPa) ¹ | Coef. De Poisson (ν) ¹ | Módulo de cisalhamento (MPa) ¹ |
|--|-------------------------------------|---|---|---|
| E | 2696 ^{3,5} AB | 27,4 ^{8,7} ABC | 0,26 ^{11,9} D | 1827,4 ^{9,3} BC |
| E/MCC5 | 2894 ^{11,3} BC | 44,5 ^{6,4} G | 0,21 ^{9,8} C | 1952,6 ^{11,9} C |
| E/MCC10 | 2487 ^{10,8} A | 43,5 ^{5,9} FG | 0,16 ^{1,2} B | 1498,0 ^{11,0} A |
| E/MCC_C ₄ 5 | 2608 ^{6,1} AB | 33,8 ^{9,9} CD | 0,18 ^{2,3} BC | 1615,2 ^{5,3} AB |
| E/MCC_C ₄ 10 | 3139 ^{7,4} CD | 28,8 ^{11,0} B | 0,21 ^{4,4} BC | 1879,4 ^{14,9} BC |
| E/MCC_HO ₂ 10 | 3285 ^{6,8} DE | 37,6 ^{13,5} DE | 0,19 ^{2,4} BC | 2018,9 ^{11,7} CD |
| E/MCC_(HO ₂) ₂ 10 | 2758 ^{9,3} AB | 24,5 ^{9,9} A | 0,14 ^{3,6} B | 1999,5 ^{14,4} CD |
| E/MCC_C ₂ OH10 | 3535 ^{10,9} E | 39,8 ^{12,7} EF | 0,12 ^{2,2} A | 2274,7 ^{13,6} D |

¹ valores sobrescrito são o coeficiente de variância; letras diferentes representam diferenças estatísticas entre as médias daquela propriedade ($p < 0,05$).

Esta hipótese é ainda apoiada pelos resultados mecânicos de flexão resumidos na Tabela 15. Os incrementos no módulo de flexão e resistência reforçam a correlação direta com o uso do LI e o teor de 10 phr para o reforço na resina epóxi, especialmente para **E/MCC_C₄10**, E/MCC_HO₂10 e E/MCC_C₂OH10. Esses módulos e resistências a flexão aprimorados pelo uso do LI são um indicativo de sua eficácia no tratamento superficial da MCC e na melhor compatibilidade com a epóxi. Diferentemente dos ensaios de tração (Tabela 14), o comportamento de flexão dos compósitos é menor dependendo do tipo de falha e do preparo da amostra; logo, fica evidente o menor desvio padrão e melhor precisão na medida de falha.

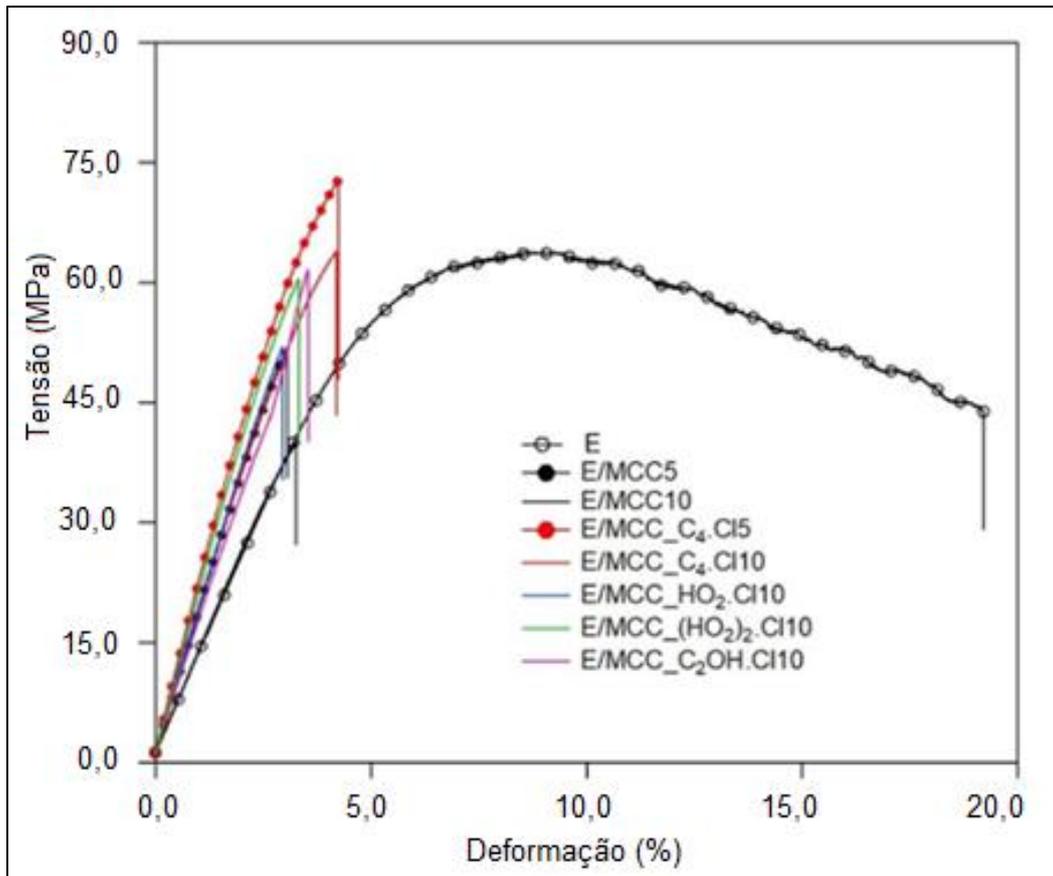


Figura 58: Curvas medianas para os ensaios de flexão em 3 pontos para epóxi e compósitos MCC/epóxi.

Os resultados para as propriedades de tenacidade são apresentados na Tabela 16. Observa-se uma diminuição no K_{Ic} para os compósitos com 5 phr de MCC em comparação com a epóxi pura, bem como para aqueles E/MCC_(HO₂)₂10 e E/MCC_C₂OH10. Essa diferença pode estar relacionada à menor deformação na ruptura tanto para os ensaios de tração quanto para os ensaios de flexão em três pontos (ver Tabela 14 e Tabela 15), uma vez que um menor comportamento plástico está relacionado a materiais frágeis. Por outro lado, aquelas amostras E/MCC_C₄10 e E/MCC_HO₂10 apresentaram uma melhoria significativa em G_{Ic} que pode ser atribuída ao melhor ancoramento das partículas à resina epóxi, promovida pela ligação de hidrogênio do LI com a epóxi e maior desvio de propagação de trincas.

De acordo com trabalhos anteriores (Bekeshev et al., 2020; Kang et al., 2017; Neves, Kerche, Zattera, et al., 2022) o aumento na tenacidade de compósitos à base de epóxi pode ser atribuído à presença de partículas como obstáculos, que movem a propagação da trinca. Tal efeito só é observado quando as partículas apresentam

bom ancoramento pela matriz, o que também altera o padrão de falha. Logo, as amostras tratadas com **C₄MImCl** apresentaram incrementos significativos nos ensaios de tenacidade, flexão e tração, o que pode ser atribuído à ligação de hidrogênio mais forte entre o LI e a resina curada.

Tabela 15: Principais resultados derivados do teste de flexão para epóxi e compósitos MCC/epóxi.

| Amostra | Módulo de flexão (MPa) ¹ | Resistência à Flexão (MPa) ¹ | Deformação na Ruptura Flexural (%) ¹ |
|--|-------------------------------------|---|---|
| E | 2287 ^{11,9} A | 65,6 ^{10,7} AC | 11,6 ^{5,6} D |
| E/MCC5 | 2313 ^{13,5} A | 73,8 ^{11,2} CD | 3,7 ^{13,5} AC |
| E/MCC10 | 2302 ^{4,7} A | 50,9 ^{9,7} A | 2,7 ^{13,2} A |
| E/MCC_C 4 5 | 2593 ^{12,9} AB | 84,6 ^{12,9} E | 4,3 ^{13,0} C |
| E/MCC_C410 | 2723 ^{6,7} B | 76,3 ^{8,6} DE | 3,4 ^{8,3} B |
| E/MCC_HO ₂ 10 | 2734 ^{13,7} B | 63,1 ^{13,8} B | 2,5 ^{13,7} A |
| E/MCC_(HO ₂) ₂ 10 | 2502 ^{13,2} AB | 64,6 ^{5,1} B | 2,7 ^{12,0} A |
| E/MCC_C ₂ OH10 | 2671 ^{13,3} B | 67,3 ^{12,8} AC | 2,5 ^{14,9} A |

Tabela 16: Tenacidade à fratura (K_{IC}) e taxa de liberação de energia de deformação (G_{IC}) para epóxi e compósitos MCC/epóxi.

| Amostra | K _{IC} (MPa.m ⁻²) ¹ | G _{IC} (kJ.m ⁻²) ¹ |
|--|---|--|
| E | 1,57 ^{12,0} B | 8,16 ^{10,4} AB |
| E/MCC5 | 1,32 ^{13,4} A | 8,95 ^{4,7} AB |
| E/MCC10 | 1,40 ^{5,6} AB | 8,57 ^{7,7} AB |
| E/MCC_C 4 5 | 1,43 ^{17,6} AB | 8,92 ^{10,2} AB |
| E/MCC_C 4 10 | 1,39 ^{11,9} AB | 10,03 ^{13,2} C |
| E/MCC_HO ₂ 10 | 1,37 ^{9,38} AB | 9,23 ^{11,7} AC |
| E/MCC_(HO ₂) ₂ 10 | 1,30 ^{13,6} A | 7,99 ^{8,6} A |
| E/MCC_C ₂ OH10 | 1,30 ^{13,1} A | 9,05 ^{4,3} B |

A Figura 59 apresenta as micrografias MEV das superfícies das amostras fraturadas nos ensaios SENB. Para a resina epóxi (Figura 59a), obteve-se uma superfície de fratura lisa e plana devido ao seu comportamento frágil. Por outro lado, a incorporação de MCC (E/MCC5) causou uma superfície de fratura mais rugosa e ligeiramente um aumento na ZPD (Figura 59b), indicando uma maior capacidade de absorção de energia por deformação plástica (Fonseca et al., 2020). Quando comparada a E/MCC5, a E/MCC_C45 apresentou uma aparente melhor dispersão da MCC (conforme evidenciado pelos círculos na Figura 59b,c, respectivamente), o que pode estar relacionado ao efeito compatibilizante do LI através da ligação de hidrogênio formada com o rede epóxi (V. D. da Silva et al., 2020).

As amostras E/MCC_(HO₂)₂10 e E/MCC_C₂OH10 não apresentaram diferenças significativas na ZPD, comparados com aquelas E/MCC_C₄10, indicando que o tipo de LI não influencia no início da fratura. Apesar de não terem sido encontradas diferenças significativas para ZPD para os compósitos, todas as amostras apresentaram diferença significativa em comparação com a epóxi pura, conforme evidenciado na Figura 59a. Quando LI-MCC é utilizado, observa-se uma ZPD ainda maior, o que pode estar relacionado à maior compatibilidade das cargas com o sistema epóxi.

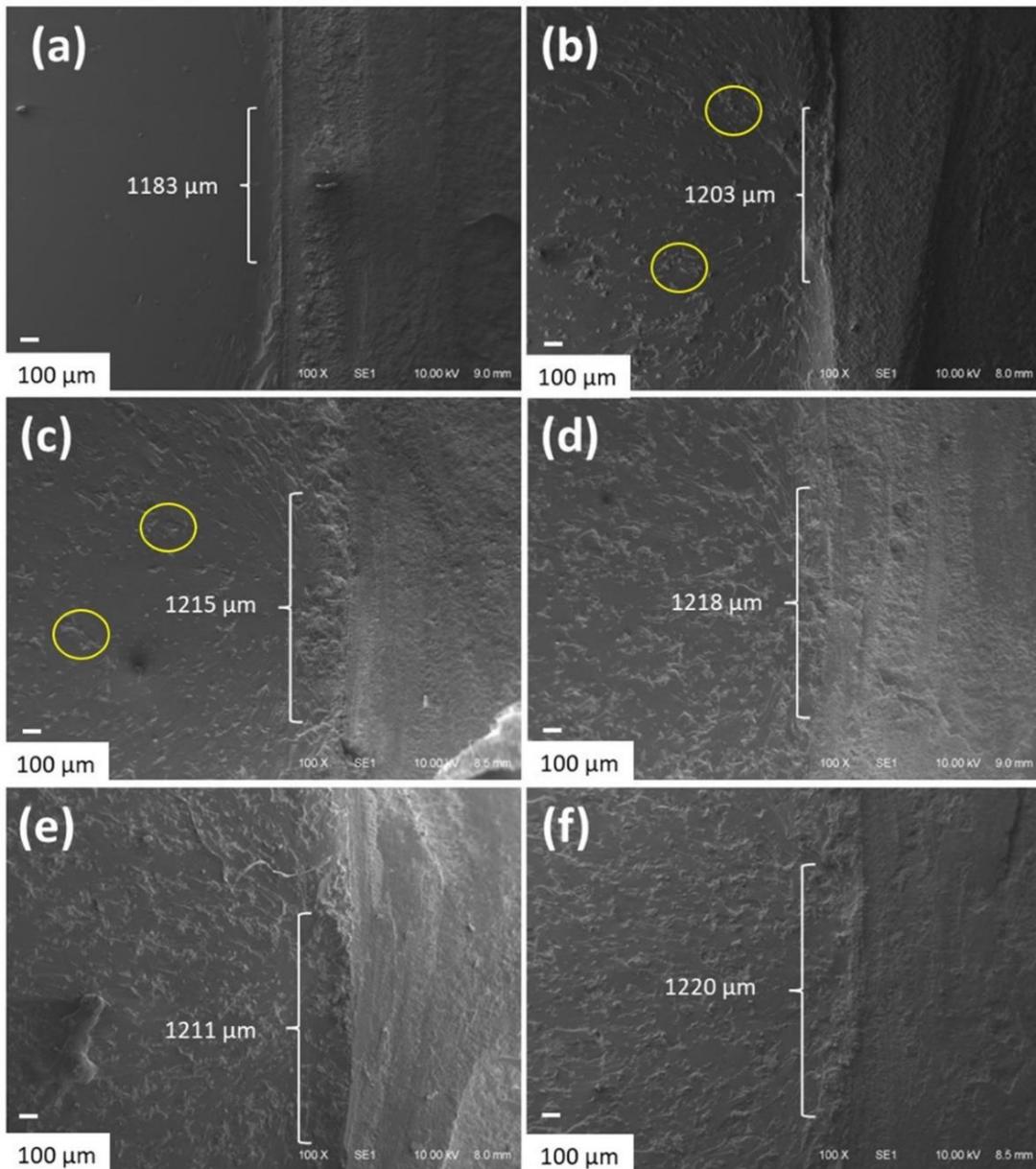


Figura 59: Micrografias MEV do início da trinca na superfície para epóxi pura (a), E/MCC5 (b), E/MCC_C45 (c), E/MCC_C410 (d), E/MCC_(HO₂)₂10 (e) e E/MCC_C₂OH10 (f) (100x).

6. CONCLUSÕES

O tratamento superficial e modificação das polpas de aramida, utilizando quatro tipos de LI adsorvidos na superfície do reforço, ou seja, **C₄MImCl**, **C₄MImAc**, **HO₂CC₁MImCl** e **(HO₂CC₁)₂MImCl** foi relatado com sucesso. Além disso, os resultados para os compósitos à base de epóxi, com diferentes teores de polpa, tratadas com LI, indicam que a metodologia estudada, é eficiente e mais simples, em comparação às encontradas na literatura atual.

Todos LI representam uma boa alternativa como modificadores de superfície, das fibras de aramida, promovendo fibrilação e aumento de rugosidade superficial. Essas características morfológicas promoveram um maior ancoramento da matriz epóxi com a polpa. Além disso, foi demonstrado que todos LI testados obtiveram forte ligações de hidrogênio com o endurecedor. Essa interação também pode aumentar a afinidade com a matriz epóxi curada e com a polpa de aramida, melhorando a interação matriz-reforço.

Essas diferenças morfológicas e químicas foram as principais responsáveis pelas diferenças encontradas nas características mecânicas e viscoelásticas dos compósitos, destacando a capacidade do **C₄MImCl** de formar ligações de hidrogênio mais fortes com a resina epóxi curada. Para as polpas tratadas com **C₄MImAc**, **HO₂CC₁MImCl** e **(HO₂CC₁)₂MImCl** observou-se um aumento no módulo de elasticidade em flexão e resistência a tração dos compósitos, comparados aos compósitos reforçados com AP não tratada e reforçadas com 0,4 phr de polpa. Essa diferença deve-se à presença do reforço micro fibrilado e, conseqüentemente, à sua maior ancoragem pelo polímero.

Em relação à resposta viscoelástica, não foram observadas diferenças significativas para os compósitos produzidos com AP tratado com LI, com base no módulo de armazenamento normalizado. Apesar disso, observou-se um ligeiro aumento no módulo de perda para os compósitos reforçados com AP tratada com **C₄MImCl**, e melhor interação carga-matriz para os compósitos com AP tratadas com **(HO₂CC₁)₂MImCl**, talvez relacionado à maior força da ligação de hidrogênio entre LI-epóxi e LI-AP, respectivamente. Os resultados para propriedades viscoelásticas obtidos em 10 Hz destacam melhor as diferenças para os compósitos de AP-LI, embora as propriedades na região vítrea foram melhor observadas em 1 Hz.

Foram observadas pequenas diferenças para a energia de ativação, especialmente para os compósitos reforçados com AP modificada com **C₄MImCl**. O menor valor foi relacionado à melhor distribuição do reforço e possível transferência de carga entre a matriz e a AP. Além disso, uma melhor tendência para seguimento do comportamento de Arrhenius foi encontrada para os compósitos reforçados com AP modificada com **C₄MImCl**, especialmente em 10 Hz.

Para a MCC tratada com baixos teores, de 4% em massa, de **C₄MImCl** foi observada uma modificação superficial significativa, sendo este teor elevado devido a modificações estruturais significativas. Mudanças estruturais e morfológicas elevadas podem significar perdas significativas em propriedades mecânicas de reforços. Portanto, o teor de 1% em massa de LI foi relatado como suficiente para modificar superficialmente a MCC, sem prejudicar significativamente a estrutura do reforço. A utilização dos sais aumentou a cristalinidade e a estabilidade térmica da MCC, que foi mais pronunciada com LI **C₂OHMImCl**. Uma melhor dispersão dos cristais, bem como uma superfície mais rugosa também foram relatadas quando os sais foram utilizados, independentemente do tipo de LI.

Para os compósitos à base de epóxi com MCC, aqueles com 5 phr apresentaram melhores propriedades mecânicas, viscoelásticas e de tenacidade a fratura, quando a MCC não modificada foi utilizada como reforço. Porém, quando a MCC modificada com LI foi utilizada, especialmente aquelas tratadas com **C₂OHMImCl**, apresentaram maiores propriedades mecânicas, o que pode estar relacionado à maior cristalinidade apresentada nas análises de DRX, que por sua vez está relacionada à alta afinidade entre o reforço e o LI. Além disso, a formação de uma forte ligação de hidrogênio entre o endurecedor da resina epóxi e o LI pode favorecer a maior resposta mecânica dos compósitos.

O LI **C₄MImCl** apresentou ligação de hidrogênio mais forte com o endurecedor AR-260, comparado aos demais, sendo este resultado o principal responsável pelas melhorias nas propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos com MCC, seguido por aqueles **(HO₂CC₁)₂MImCl**, **HO₂CC₁MImCl** e **C₂OHMImCl**, respectivamente, este último com melhor interação com a MCC comparado aos demais sais.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Estudar a influência de maiores teores de líquidos iônicos sobre a morfologia e modificação da superfície das polpas de aramida, iniciando pelo **C₄MImCl**, o qual possui maior interação com a resina epóxi.

Estudar a variação do grau de reticulação com a presença dos Lis em diferentes teores com ou sem a presença de endurecedor alifático.

Estudar as propriedades reológicas das misturas de resina epóxi com AP modificadas com os LI, avaliando-se também a cura do sistema.

Estudar outras metodologias para fabricação dos compósitos de resina epóxi e AP modificada, como prensagem a quente ou SMC. Estas metodologias possibilitariam a utilização de um maior teor de polpa no compósito.

Avaliar outras metodologias para dispersão das polpas modificadas com LI na resina epóxi. Neste sentido, poder-se-ia estudar a possibilidade de dispersão do LI na resina epóxi e posterior dispersão da polpa na resina modificada.

Avaliar as propriedades mecânicas e termomecânicas de compósitos de polpa/resina epóxi e MCC, levando em consideração a contribuição de cada reforço.

Estudar as propriedades tribológicas dos compósitos de polpa de aramida modificada e MCC modificada.

Estudar a possibilidade de modificação de fibras vegetais com diferentes tipos e teores de líquidos iônicos, iniciando pelo **C₄MImCl**.

Por fim, estudar a possibilidade de fabricação de compósitos tri-componentes utilizando-se as polpas ou MCC modificadas e fibras como carbono ou fibras vegetais.

7. REFERÊNCIAS

- Abdul Khalil, H. P. S., Bhat, A. H., & Ireana Yusra, A. F. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, *87*(2), 963–979. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2011.08.078>
- Almeida, J. H. S., Ornaghi, H. L., Lorandi, N. P., Bregolin, B. P., & Amico, S. C. (2018). Creep and interfacial behavior of carbon fiber reinforced epoxy filament wound laminates. *Polymer Composites*, *39*(S4), E2199–E2206. <https://doi.org/10.1002/PC.24537>
- Alves, F. C., Monticeli, F. M., Voorwald, H. J. C., & Cioffi, M. O. H. (2021). The relation of porosity and creep behavior of glass fiber/epoxy composite: Design of experiments approach. *Polymer Composites*, *42*(11), 5869–5879. <https://doi.org/10.1002/PC.26267>
- Ashori, A., Babaei, M., Jonoobi, M., & Hamzeh, Y. (2014). Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion. *Carbohydrate Polymers*, *102*(1), 369–375. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2013.11.067>
- ASTM, D.-16. (2016). *Standard Terminology for Composite Materials*.
- Bakri, M. K. Bin, Rahman, M. R., & Matin, M. M. (2022). Cellulose reinforcement in thermoset composites. *Fundamentals and Recent Advances in Nanocomposites Based on Polymers and Nanocellulose*, 127–142. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85771-0.00011-7>
- Bekeshev, A., Mostovoy, A., Tastanova, L., Kadykova, Y., Kalganova, S., & Lopukhova, M. (2020). Reinforcement of Epoxy Composites with Application of Finely-ground Ochre and Electrophysical Method of the Composition Modification. *Polymers 2020, Vol. 12, Page 1437*, *12*(7), 1437. <https://doi.org/10.3390/POLYM12071437>
- Binks, F. C., Cavalli, G., Henningsen, M., Howlin, B. J., & Hamerton, I. (2018). Investigating the mechanism through which ionic liquids initiate the polymerisation of epoxy resins. *Polymer*, *139*, 163–176. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.01.087>
- Campbell, F. C. (2010). Structural Composite Materials. In Flake C. Campbell (Ed.), *ASM International* (1st ed.). ASME International. <https://doi.org/10.4324/9781410600745-17>

- Carvalho, P. J., Álvarez, V. H., Marrucho, I. M., Aznar, M., & Coutinho, J. A. P. (2009). High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquids. *Journal of Supercritical Fluids*, 50(2), 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.05.008>
- Chen, C., Liu, J., Li, X., Wen, Y., Li, X., Shi, D., & Xue, Z. (2019). Epoxy / ionic liquid-like MWCNTs composites with improved processability and mechanical properties. *Composites Communications*, 15(September 2018), 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.06.001>
- Chen, X., Hou, J., Gu, Q., Wang, Q., Gao, J., Sun, J., & Fang, Q. (2020). A non-bisphenol-A epoxy resin with high T_g derived from the bio-based protocatechuic Acid: Synthesis and properties. *Polymer*, 195, 122443. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2020.122443>
- Dewilde, S., Dehaen, W., & Binnemans, K. (2016). Ionic liquids as solvents for PPTA oligomers. *Green Chemistry*, 18, 1639–1652. <https://doi.org/10.1039/c5gc02185e>
- Dewilde, S., Vander Hoogerstraete, T., Dehaen, W., & Binnemans, K. (2018). Synthesis of Poly-p-phenylene Terephthalamide (PPTA) in Ionic Liquids. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(1), 1362–1369. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03727>
- Dewilde, S., Winters, J., Dehaen, W., & Binnemans, K. (2017). Polymerization of PPTA in Ionic Liquid/Cosolvent Mixtures. *Macromolecules*, 50(8), 3089–3100. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00579>
- Dharaskar, S. A., Varma, M. N., Shende, D. Z., Yoo, C. K., & Wasewar, K. L. (2013). Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3 methylimidazolium chloride as green material for extractive desulfurization of liquid fuel. *The Scientific World Journal*, 2013, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/395274>
- Dittanet, P., & Pearson, R. A. (2012). Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy. *Polymer*, 53(9), 1890–1905. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.02.052>
- Dupont. (n.d.). *Kevlar® Aramid Pulp*. Retrieved March 1, 2021, from <https://www.dupont.com/products/dupont-kevlar-aramid-pulp.html>
- Evans, D. F., Chen, S. H., Schriver, G. W., & Arnett, E. M. (2002). Thermodynamics of solution of nonpolar gases in a fused salt. Hydrophobic bonding behavior in a

- nonaqueous system. *Journal of the American Chemical Society*, 103(2), 481–482.
<https://doi.org/10.1021/JA00392A049>
- Falireas, P. G., Thomassin, J. M., & Debuigne, A. (2021). Imidazolium-catalyzed dynamic ester cross-links towards reprocessable epoxy vitrimers. *European Polymer Journal*, 147, 110296. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110296>
- Fonseca, E., Demétrio da Silva, V., Klitzke, J. S., Schrekker, H. S., & Amico, S. C. (2020). Imidazolium ionic liquids as fracture toughening agents in DGEBA-TETA epoxy resin. *Polymer Testing*, 87, 106556. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106556>
- Ghafoor, B., Schrekker, H. S., Morais, J., & Amico, S. C. (2022). Surface modification of carbon fiber with imidazolium ionic liquids. <https://doi.org/10.1080/09276440.2022.2029310>
- Ghandi, K. (2014). A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green and Sustainable Chemistry*, 04(01), 44–53. <https://doi.org/10.4236/gsc.2014.41008>
- Gindl-Altmatter, W., Keckes, J., Plackner, J., Liebner, F., Englund, K., & Laborie, M. P. (2012). All-cellulose composites prepared from flax and lyocell fibres compared to epoxy-matrix composites. *Composites Science and Technology*, 72(11), 1304–1309. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.05.011>
- Gisbert, P., Trillo, P., & Pastor, I. M. (2018). Comparative Study of Catalytic Systems Formed by Palladium and Acyl-Substituted Imidazolium Salts. *ChemistrySelect*, 3(3), 887–893. <https://doi.org/10.1002/SLCT.201702818>
- Grambow, C. A., Pattanaik, L., & Green, W. H. (2020). Deep Learning of Activation Energies. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(8), 2992–2997. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.0C00500/SUPPL_FILE/JZ0C00500_SI_002.ZIP
- Hameed, N., Bavishi, J., Parameswaranpillai, J., Salim, N. V., Joseph, J., Madras, G., & Fox, B. L. (2015). Thermally flexible epoxy/cellulose blends mediated by an ionic liquid. *RSC Advances*, 5(65), 52832–52836. <https://doi.org/10.1039/c5ra05900c>
- Hollaway, L. (Leonard). (1994). *Handbook of polymer composites for engineers*.
- Hosoya, T., Bacher, M., Potthast, A., Elder, T., & Rosenau, T. (2018). Insights into degradation pathways of oxidized anhydroglucose units in cellulose by β -alkoxy-

- elimination: a combined theoretical and experimental approach. *Cellulose*, 25(7), 3797–3814. <https://doi.org/10.1007/S10570-018-1835-Y/FIGURES/8>
- Işık, M., Sardon, H., & Mecerreyes, D. (2015). Ionic liquid and cellulose technologies: Dissolution, modification and composite preparation. In *Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology* (pp. 135–152). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44903-5_6
- Jung, J., & Sodano, H. A. (2020). High strength epoxy nanocomposites reinforced by epoxy functionalized aramid nanofibers. *Polymer*, 195, 122438. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122438>
- Júnior, J. H. S. A., Júnior, H. L. O., Amico, S. C., & Amado, F. D. R. (2012). Study of hybrid intralaminar curaua/glass composites. *Materials and Design*, 42, 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.05.044>
- Kalita, D. J., Tarnavchyk, I., Chisholm, B. J., & Webster, D. C. (2021). Novel bio-based epoxy resins from eugenol as an alternative to BPA epoxy and high throughput screening of the cured coatings. *Polymer*, 233, 124191. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2021.124191>
- Kang, W. S., Rhee, K. Y., & Park, S. J. (2017). Influence of surface energetics of graphene oxide on fracture toughness of epoxy nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 114, 175–183. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2017.01.032>
- Kerche, E. F., Demétrio da Silva, V., da Cruz, J. A., Lazzari, L. K., Neves, R. M., & Ornaghi, H. L. (2023). Aramid pulp modified with imidazolium ionic liquids as a potential replacement for carbon black in fluorinated rubber composites. *Polymer Composites*. <https://doi.org/10.1002/PC.27288>
- Kerche, E. F., Demétrio da Silva, V., Jankee, G. da S., Schrekker, H. S., Delucis, R. de A., Irulappasamy, S., & Amico, S. C. (2021). Aramid pulp treated with imidazolium ionic liquids as a filler in rigid polyurethane bio-foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(21), 50492. <https://doi.org/10.1002/app.50492>
- Kerche, E. F., Fonseca, E., Schrekker, H. S., & Amico, S. C. (2022). Ionic liquid-functionalized reinforcements in epoxy-based composites: A systematic review. *Polymer Composites*. <https://doi.org/10.1002/PC.26956>
- Kurita, K. (2001). Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. In *Progress in Polymer Science (Oxford)* (Vol. 26, Issue 9, pp. 1921–1971). Elsevier Ltd. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00007-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00007-7)

- Kuroda, K., Kunimura, H., Fukaya, Y., Nakamura, N., & Ohno, H. (2014). ¹H NMR evaluation of polar and nondeuterated ionic liquids for selective extraction of cellulose and xylan from wheat bran. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(9), 2204–2210. https://doi.org/10.1021/SC500407A/SUPPL_FILE/SC500407A_SI_001.PDF
- Lavoratti, A., Scienza, L. C., & Zattera, A. J. (2015). Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber/polyester resin composites. *Carbohydrate Polymers*, 136, 955–963. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.008>
- Lavoratti, A., Zattera, A. J., & Amico, S. C. (2018). Mechanical and dynamic-mechanical properties of silane-treated graphite nanoplatelet/epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(45), 46724. <https://doi.org/10.1002/app.46724>
- Leppänen, K., Andersson, S., Torkkeli, M., Knaapila, M., Kotelnikova, N., & Serimaa, R. (2009). Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied by X-ray scattering. *Cellulose*, 16(6), 999–1015. <https://doi.org/10.1007/S10570-009-9298-9/FIGURES/10>
- Li, S., Han, K., Rong, H., Li, X., & Yu, M. (2014). Surface modification of aramid fibers via ammonia-plasma treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(10), 40250. <https://doi.org/10.1002/APP.40250>
- Lin, J. S. (2002). Effect of surface modification by bromination and metalation on Kevlar fibre-epoxy adhesion. *European Polymer Journal*, 38(1), 79–86. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00176-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00176-8)
- Lionetto, F., Timo, A., & Frigione, M. (2019). Cold-cured epoxy-based organic-inorganic hybrid resins containing deep eutectic solvents. *Polymers*, 11(1), 14. <https://doi.org/10.3390/polym11010014>
- Lu, L., Jieshan, Y., Shitao, Y., Shiwei, L., Fusheng, L., & Congxia, X. (2018). Stability and activity of cellulase modified with polyethylene glycol (PEG) at different amino groups in the ionic liquid [C₂OHmim][OAc]. *Chemical Engineering Communications*, 205(7), 986–990. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1428191>
- Luo, Q., Li, Y., Pan, L., Song, L., yang, J., Wu, L., & Lu, S. (2016). Effective reinforcement of epoxy composites with hyperbranched liquid crystals grafted on

- microcrystalline cellulose fibers. *Journal of Materials Science*, 51(19), 8888–8899. <https://doi.org/10.1007/S10853-016-0136-9/FIGURES/11>
- Ma, H., Aravand, M. A., & Falzon, B. G. (2021). Synergistic enhancement of fracture toughness in multiphase epoxy matrices modified by thermoplastic and carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 201, 108523. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108523>
- Maciel, F., Midori, M. |, Pitanga, Y., Hil, M. O., Cioffi, A., Jacobus, H., Voorwald, C., & Monticeli, F. M. (2021). Mode I and mode II delamination of carbon/glass/epoxy hybrid composite: A statistics-based analysis. *Polymer Composites*, 42(8), 3857–3869. <https://doi.org/10.1002/PC.26098>
- Mallick, P. K. (2007). *Fibre-reinforced composites materials, manufacturing and design* (3rd ed.). CRC Press. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(89\)90651-4](https://doi.org/10.1016/0010-4361(89)90651-4)
- McCoy, J. D., Ancipink, W. B., Clarkson, C. M., Kropka, J. M., Celina, M. C., Giron, N. H., Hailesilassie, L., & Fredj, N. (2016). Cure mechanisms of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) epoxy with diethanolamine. *Polymer*, 105, 243–254. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.028>
- Moraes, C. V, Silva, V. D. da, Castegnaro, M. V, Morais, J., Schrekker, H. S., & Amico, S. C. (2020). Lightweight Composites through Imidazolium Ionic Liquid Enhanced Aramid – Epoxy Resin Interactions. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(5), 1754–1763. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01145>
- Mubarak, Y. A., & Abdulsamad, R. T. (2019). Effects of microcrystalline cellulose on the mechanical properties of low-density polyethylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 32(3), 297–311. https://doi.org/10.1177/0892705717753056/ASSET/IMAGES/LARGE/10.1177_0892705717753056-FIG10.JPEG
- Neves, R. M., Kerche, E. F., Monticeli, F. M., & Heitor Luiz, O. J. (2022). Modeling of the creep behavior of epoxy/yerba-mate residue composites: <https://doi.org/10.1177/00219983221104176>, 002199832211041. <https://doi.org/10.1177/00219983221104176>
- Neves, R. M., Kerche, E. F., Zattera, A. J., & Amico, S. C. (2022). Hybridization effect of functionalized microcrystalline cellulose and liquid acrylonitrile butadiene rubber on epoxy: <https://doi.org/10.1177/00219983221107096>, 002199832211070. <https://doi.org/10.1177/00219983221107096>

- Neves, R. M., Lopes, K. S., Zimmermann, M. G. V, Poletto, M., & Zattera, A. J. (2019). Cellulose Nanowhiskers Extracted from Tempo- Oxidized Curaua Fibers. *Journal of Natural Fibers*, 0(00), 1–11. <https://doi.org/10.1080/15440478.2019.1568346>
- Neves, R. M., Ornaghi, H. L., Zattera, A. J., & Amico, S. C. (2020). The influence of silane surface modification on microcrystalline cellulose characteristics. *Carbohydrate Polymers*, 230, 115595. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115595>
- Neves, R. M., Ornaghi, H. L., Zattera, A. J., & Amico, S. C. (2021). Recent studies on modified cellulose/nanocellulose epoxy composites: A systematic review. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 255, p. 117366). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117366>
- Neves, R. M., Vanzetto, A. B., Lazzari, L. K., & Zattera, A. J. (2021). Thermal and dynamic mechanical behavior of epoxy composites reinforced with post-consumed yerba mate. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(20), 50438. <https://doi.org/10.1002/app.50438>
- Neves, R. M., Zattera, A. J., & Amico, S. C. (2021). Enhancing thermal and dynamic-mechanical properties of epoxy reinforced by amino-functionalized microcrystalline cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(45), 51329. <https://doi.org/10.1002/APP.51329>
- Nillawong, M., Sae-Oui, P., Suchiva, K., & Sirisinha, C. (2016). PROPERTIES OF SBR FILLED WITH CARBON BLACK AND ARAMID PULP HYBRID FILLER: COMPARISON BETWEEN PREDISPERSED ARAMID PULP AND CONVENTIONAL ARAMID PULP. *Rubber Chemistry and Technology*, 89(4), 640–652. <https://doi.org/10.5254/RCT.16.83803>
- Nomura, R., & Masuda, T. (2001). Acetylenic Polymers, Substituted. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. <https://doi.org/10.1002/0471440264.PST002>
- Obada, D. O., Kuburi, L. S., Dauda, M., Umaru, S., Dodoo-Arhin, D., Balogun, M. B., Iliyasu, I., & Iorpenda, M. J. (2020). Effect of variation in frequencies on the viscoelastic properties of coir and coconut husk powder reinforced polymer composites. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 32(2), 148–157. <https://doi.org/10.1016/J.JKSUES.2018.10.001>

- Okoli, O. I., & Smith, G. F. (2000). The effect of strain rate and fibre content on the Poisson's ratio of glass/epoxy composites. *Composite Structures*, 48(1–3), 157–161. [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(99\)00089-6](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(99)00089-6)
- Ornaghi, H. L., Bolner, A. S., Fiorio, R., Zattera, A. J., & Amico, S. C. (2010). Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Hybrid Composites Molded by Resin Transfer Molding. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 887–896. <https://doi.org/10.1002/app.32388>
- Ornaghi, H. L., Silva, H. S. P. da, Zattera, A. J., & Amico, S. C. (2012). Dynamic mechanical properties of curaua composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S2), E110–E116. <https://doi.org/10.1002/APP.36378>
- Pelegri, B. L., Ré, F., de Oliveira, M. M., Fernandes, T., de Oliveira, J. H., Oliveira Junior, A. G., Giroto, E. M., Nakamura, C. V., Sampaio, A. R., Valim, A., & de Souza Lima, M. M. (2019). Cellulose Nanocrystals as a Sustainable Raw Material: Cytotoxicity and Applications on Healthcare Technology. *Macromolecular Materials and Engineering*, 304(8), 1900092. <https://doi.org/10.1002/MAME.201900092>
- Perchacz, M., Donato, R. K., Seixas, L., Zhigunov, A., Konefał, R., Serkis-Rodzeń, M., & Beneš, H. (2017). Ionic Liquid-Silica Precursors via Solvent-Free Sol-Gel Process and Their Application in Epoxy-Amine Network: A Theoretical/Experimental Study. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(19), 16474–16487. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02631>
- Pistor, V., Ornaghi, F. G., Ornaghi, H. L., & Zattera, A. J. (2012). Dynamic mechanical characterization of epoxy/epoxycyclohexyl–POSS nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, 532, 339–345. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2011.10.100>
- Ponyrko, S., Donato, R. K., & Matějka, L. (2016). Tailored high performance shape memory epoxy-silica nanocomposites. Structure design. *Polymer Chemistry*, 7(3), 560–572. <https://doi.org/10.1039/c5py01450f>
- Pothan, L. A., Oommen, Z., & Thomas, S. (2003). Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology*, 63(2), 283–293. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00254-3](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00254-3)
- Raja, S. N., Basu, S., Limaye, A. M., Anderson, T. J., Hyland, C. M., Lin, L., Alivisatos, A. P., & Ritchie, R. O. (2015). Strain-dependent dynamic mechanical properties of Kevlar to failure : Structural correlations and comparisons to other polymers.

Materials Today Communications, 2, e33–e37.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2014.11.002>

- Rana, S., & Figueiro, R. (2016). Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering Processing, Properties and Applications. In *Woodhead Publishing* (Vol. 1). <https://doi.org/10.3760/ema.j.issn.0376-2491.2017.38.005>
- Sanes, J., Saurín, N., Carrión, F. J., Ojados, G., & Bermúdez, M. D. (2016). Synergy between single-walled carbon nanotubes and ionic liquid in epoxy resin nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 105, 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.08.044>
- Satyanarayana, K. G., Guimarães, J. L., & Wypych, F. (2007). Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(7), 1694–1709. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.02.006>
- Satyanarayana, K. G., Rangan, A., Prasad, V. S., & Magalhães, W. L. E. (2017). Preparation, Characterization, and Applications of Nanomaterials (Cellulose, Lignin, and Silica) from Renewable (Lignocellulosic) Resources. In V. K. Thakur, M. K. Thakur, & M. R. Kessler (Eds.), *Handbook of Composites from Renewable Materials* (John Wiley, Vol. 7, Issue 483, pp. 1–66). Scrivener Publishing. <https://doi.org/10.1192/bjp.112.483.211-a>
- Silva, A. A. X. da, Souza, J. A., Manes, A., & Amico, S. C. (2020). In-plane Permeability and Mechanical Properties of R-Glass/Aramid Hybrid Composites. *Journal of Materials Engineering and Performance* 2020 29:7, 29(7), 4484–4492. <https://doi.org/10.1007/S11665-020-04944-1>
- Silva, V. D. da, Barros, Í. R. de, Conceição, D. K. S. da, Almeida, K. N. de, Schrekker, H. S., Amico, S. C., & Jacobi, M. M. (2020). Aramid pulp reinforced hydrogenated nitrile butadiene rubber composites with ionic liquid compatibilizers. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(20), 48702. <https://doi.org/10.1002/app.48702>
- Silva, V. D. da, Ferrari, M. D., Brandalise, R. N., Benvenutti, E. V., Schrekker, H. S., & Amico, S. C. (2021). EPDM with Biochar, Carbon Black, Aramid Pulp and Ionic Liquid-compatible Aramid Pulp. *Fibers and Polymers*, 22(4), 1180–1188. <https://doi.org/10.1007/s12221-021-0083-1>
- Silva, V. D. da, Jacobi, M. M., Schrekker, H. S., & Amico, S. C. (2018). Aramid pulp with physisorbed imidazolium ionic liquids for solvent-casted enhanced styrene-

- butadiene rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(1), 46693. <https://doi.org/10.1002/app.46693>
- Silva, V. D. da, Jacobi, M. M., Schrekker, H. S., & Amico, S. C. (2019a). Imidazolium ionic liquid compatibilizers in melt - blended styrene - butadiene rubber / aramid pulp composites. *Polymer Bulletin*, 76(7), 3451–3462. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2550-4>
- Silva, V. D. da, Jacobi, M. M., Schrekker, H. S., & Amico, S. C. (2019b). Imidazolium ionic liquid compatibilizers in melt-blended styrene-butadiene rubber/aramid pulp composites. *Polymer Bulletin*, 76(7), 3451–3462. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2550-4>
- Singh, S. K., & Savoy, A. W. (2020). Ionic liquids synthesis and applications: An overview. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 297, p. 112038). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112038>
- Siskos, M. G., Tzakos, A. G., & Gerothanassis, I. P. (2015). Accurate ab initio calculations of O-H...O and O-H...O proton chemical shifts: Towards elucidation of the nature of the hydrogen bond and prediction of hydrogen bond distances. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 13(33), 8852–8868. <https://doi.org/10.1039/c5ob00920k>
- Souto, L. F. C., & Soares, B. G. (2020). Polyaniline/carbon nanotube hybrids modified with ionic liquids as anticorrosive additive in epoxy coatings. *Progress in Organic Coatings*, 143, 105598. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105598>
- Tcharkhtchi, A., Nony, F., Khelladi, S., Fitoussi, J., & Farzaneh, S. (2015). Epoxy/amine reactive systems for composites materials and their thermomechanical properties. *Advances in Composites Manufacturing and Process Design*, 269–296. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-307-2.00013-0>
- Throckmorton, J., & Palmese, G. (2015). Direct preparation of few layer graphene epoxy nanocomposites from untreated flake graphite. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(27), 14870–14877. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03465>
- Trache, D., Hussin, M. H., Hui Chuin, C. T., Sabar, S., Fazita, M. R. N., Taiwo, O. F. A., Hassan, T. M., & Haafiz, M. K. M. (2016). Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 789–804. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2016.09.056>

- Villar-Rodil, S., Paredes, J. I., Martinez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (2001). Atomic force microscopy and infrared spectroscopy studies of the thermal degradation of Nomex aramid fibers. *Chemistry of Materials*, 13(11), 4297–4304. <https://doi.org/10.1021/cm001219f>
- Vu, C. M., Sinh, L. H., Nguyen, D. D., Thi, H. V., & Choi, H. J. (2018). Simultaneous improvement of the fracture toughness and mechanical characteristics of amine-functionalized nano/micro glass fibril-reinforced epoxy resin. *Polymer Testing*, 71, 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.09.005>
- Wang, J., Chen, Z., Qi, A., Raymonde, N., & Naguib, H. E. (2020). Ionic liquids facilitated dispersion of chitin nanowhiskers for reinforced epoxy composites. *Carbohydrate Polymers*, 247(July), 116746. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116746>
- Wang, J., & Wang, S. (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002–1022. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.04.282>
- Wang, Z., Yang, X., Wang, Q., Hahn, H. T., Lee, S. G., Lee, K. H., & Guo, Z. (2011). Epoxy resin nanocomposites reinforced with ionized liquid stabilized carbon nanotubes. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2(3), 176–193. <https://doi.org/10.1080/19475411.2011.594104>
- Watters, A., Cuadra, J., Kotsos, A., & Palmese, G. (2015). Processing-structure – property relationships of SWNT – epoxy composites prepared using ionic liquids. *Composites Part A*, 73, 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.03.019>
- Welton, T. (2018). Ionic liquids: a brief history. *Biophysical Reviews*, 10(3), 691–706. <https://doi.org/10.1007/S12551-018-0419-2/SCHEMES/3>
- Williams, M. L., Holahan, S. P., McCorkill, M. E., Dickmann, J. S., & Kiran, E. (2018). Thermal and spectral characterization and stability of mixtures of ionic liquids [EMIM]Ac and [BMIM]Ac with ethanol, methanol, and water at ambient conditions and at elevated temperatures and pressures. *Thermochimica Acta*, 669, 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.09.013>
- Wu, J., & Cheng, X. H. (2006). Effect of surface treatment on the mechanical and tribological performance of Kevlar pulp reinforced epoxy composites. *Tribology Letters*, 24(3), 195–199. <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9138-0>

- Wu, Q., Henriksson, M., Liu, X., & Berglund, L. A. (2007). A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. *Biomacromolecules*, 8(12), 3687–3692. https://doi.org/10.1021/BM701061T/ASSET/IMAGES/MEDIUM/BM-2007-01061T_0005.GIF
- Xu, D., Yu, K., & Qian, K. (2018). Thermal degradation study of rigid polyurethane foams containing tris (1- chloro-2-propyl) phosphate and modified aramid fiber. *Polymer Testing*, 67(January), 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.01.034>
- Yasin, S., Hussain, M., Zheng, Q., & Song, Y. (2021). Large amplitude oscillatory rheology of silica and cellulose nanocrystals filled natural rubber compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*, 588, 602–610. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2020.10.094>
- Yasin, S., Hussain, M., Zheng, Q., & Song, Y. (2022). Influence of ionic liquid on rheological behaviors of candle soot and cellulose nanocrystal filled natural rubber nanocomposites. *Composites Communications*, 33, 101214. <https://doi.org/10.1016/J.COCO.2022.101214>
- Yue, L., Maiorana, A., Khelifa, F., Patel, A., Raquez, J. M., Bonnaud, L., Gross, R., Dubois, P., & Manas-Zloczower, I. (2018). Surface-modified cellulose nanocrystals for biobased epoxy nanocomposites. *Polymer*, 134, 155–162. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2017.11.051>
- Zarycz, M. N. C., & Fonseca Guerra, C. (2018). NMR 1H-Shielding Constants of Hydrogen-Bond Donor Reflect Manifestation of the Pauli Principle. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(13), 3720–3724. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b01502>
- Zhang, B., Jia, L., Tian, M., Ning, N., Zhang, L., & Wang, W. (2021). Surface and interface modification of aramid fiber and its reinforcement for polymer composites: A review. In *European Polymer Journal* (Vol. 147, p. 110352). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110352>
- Zhang, J. M., Mousavi, Z., Soykeabkaew, N., Smith, P., Nishino, T., & Peijs, T. (2010). All-Aramid Composites by Partial Fiber Dissolution. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2(3), 919–926. <https://doi.org/10.1021/AM900859C>
- Zhang, Y., & Park, S. J. (2019). Imidazolium-optimized conductive interfaces in multilayer graphene nanoplatelet/epoxy composites for thermal management

applications and electroactive devices. *Polymer*, 168, 53–60.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.086>

Zhou, T., Mingyuan, G. U., Jin, Y., & Wang, J. (2005). Mechanism and kinetics of epoxy-imidazole cure studied with two kinetic methods. *Polymer Journal*, 37(11), 833–840. <https://doi.org/10.1295/polymj.37.833>