

Avaliação do efeito da incorporação de argilas organomodificadas em resina poliéster

Daiane Romanzini¹
Ademir José Zattera²
Letícia Sartori Pagliosa³
Daniel Rossi Klein⁴

Resumo: Este estudo tem como objetivo avaliar a influência da silanização de argila montmorilonita organomodificada nas propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas de compósitos de matriz poliéster moldados através da técnica de *casting*. Para isso, silano foi adicionado à argila organomodificada, sob agitação a 80 °C por 24 h. A argila foi então seca, triturada e peneirada. Os compósitos foram preparados homogeneizando a resina em 3% em massa de argila, seguido de ultrassom, para remover bolhas. O iniciador foi adicionado e a resina vertida em moldes de silicone. As argilas foram caracterizadas e pela análise dos resultados obtidos via infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA), foi possível confirmar a incorporação do silano na argila. Foram realizadas análises de FTIR, DRX, TGA, mecânicas e dinâmico-mecânicas para as amostras contendo a resina pura, resina com argila e resina contendo argila modificada com silano. Conclui-se que o método empregado promoveu a silanização da argila, e verificou-se que a incorporação de argila em matriz poliéster promove uma melhoria no comportamento térmico, sem comprometer as suas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas.

Palavras-chave: Argila montmorilonita; Poliéster; Silano.

Abstract: This study focuses on exploring the impact of silanization on organomodified clay and its properties when used to manufacture molded polyester matrix composites by casting. For this, silane was added to the clay, and stirred at 80 °C for 24 h. The clay was dried, crushed, and sieved. Composites were prepared by incorporating 3 wt.% clay in the resin, followed by an ultrasound bath to remove bubbles. The initiator was added, and the resin was poured into silicone molds. The clays were analyzed and the infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and thermogravimetric (TGA) results confirmed the successful incorporation of silane into the clay. The researchers conducted FTIR, XRD, TGA, mechanical, and dynamic-mechanical analyses on the pure resin and with the inclusion of clay particles. The results indicated that the clay was effectively incorporated into the polyester matrix. However, there was no significant increase in resistance in the composites prepared with clays when compared to pure resin. The study concludes that while the method employed successfully promoted the silanization of the clay and demonstrated that the incorporation of clay in a polyester matrix improves the thermal behavior, it does not enhance the mechanical and dynamic-mechanical properties.

Keywords: Montmorillonite clay; Polyester; Silane.

INTRODUÇÃO

O avanço rápido na área de pesquisa e tecnologia desencadeia uma crescente busca por materiais de fontes renováveis e de menor custo que substituam os materiais empregados atualmente. Os polímeros sintéticos têm sido reforçados com

¹ IFRS - Instituto Federal do Rio Grande do Sul, E-mail: jdaiane.romanzini@feliz.ifrs.edu.br

² UCS - Universidade de Caxias do Sul, E-mail: AJZatter@ucs.br

³ IFRS - Instituto Federal do Rio Grande do Sul, E-mail: leticiaspagliosa@gmail.com

⁴ IFRS - Instituto Federal do Rio Grande do Sul, E-mail: danirossik@gmail.com

cargas para que se obtenham propriedades específicas para as mais diversas aplicações (VENKATARAJAN, et al., 2021).

As resinas de poliéster insaturados correspondem atualmente a 75% do mercado de matrizes termorrígidas utilizadas em compósitos. Por serem extremamente versáteis em propriedades e aplicações, são produzidos em larga escala industrial por apresentarem transparência, baixa viscosidade, boa propriedade mecânica e cura em temperatura ambiente (DHAKAL, et al., 2019). O processamento e a fabricação de compósitos termorrígidos geralmente ocorre pelas técnicas de *hand layup*, *spray up*, moldagem por infusão e por transferência de resina (RTM). Em pequena escala, a técnica de *casting* também é utilizada (NEVES, et al., 2020).

Pesquisas sobre fabricação e caracterização de materiais nanocompósitos usando argila têm sido amplamente realizadas. A argila montmorilonita (MMT) é uma das argilas mais estudadas por apresentar uma boa propriedade de intercalação e esfoliação entre as camadas de silicato e, por apresentar estruturas de camadas nanométricas, sendo adequada para utilização como um material de reforço de compósitos (HA, et al., 2008).

Através do estudo da formação de compósitos de poliéster insaturado e MMT foi possível observar que o monômero de estireno se move mais facilmente do que as cadeias de poliéster não curados, o que pode gerar uma maior concentração de monômeros de estireno nas galerias da MMT do que em outra parte do sistema de mistura simultânea. Desta forma, a baixa concentração de estireno nas cadeias lineares de poliésteres não curados, faz com que o poliéster obtido possua uma densidade de reticulação total menor, sendo necessário um processo de mistura adequado para obter as propriedades almejadas do compósito (SUH, et al., 2000).

As propriedades e estrutura dos compósitos polímero/argila podem ser afetadas devido à concentração de argila e pela rota de fabricação do compósito. Estudos relataram que pequenas quantidades de argila (menor que 5% em massa) são suficientes para resultar em um maior efeito de reforço (BORDES, et al., 2009). A inclusão de nano argila em compósitos híbridos proporciona uma melhora nas propriedades de impacto, flexão e tração (CHEE, et al., 2021), além de melhorar a densidade dos compósitos híbridos devido ao preenchimento dos poros abertos dentro dos compósitos pelo nano enchimento (CHEE, et al., 2020a).

Devido sua natureza hidrofílica, as argilas podem apresentar problemas de compatibilidade com materiais poliméricos sendo indicada modificações em sua

superfície para que ocorra uma melhor dispersão da argila em matrizes poliméricas (CHOW, et al., 2009). Uma das técnicas utilizadas que tem se mostrado eficiente é a silanização, onde os grupos funcionais Si-OH, presentes no silano, reagem com a hidroxila presente na superfície da argila introduzindo grupos funcionais específicos que reagem com a matriz polimérica (HE, et al., 2013). Apesar de uma grande quantidade de silanos utilizados para realizar a modificação das argilas, estudos de Xie et al. (2010) e Romanzini et al. (2015) apresentam o silano metacril (MPS) o mais indicado para utilização em matrizes de resina poliéster reforçadas com fibras naturais.

Outras pesquisas recentes sobre a adição de nano argila em compósitos onde foram investigados o comportamento térmico, morfológico e termomecânico (SOUZA, et al., 2014), além do estudo de mecanismo de danos (ANBUSAGAR, et al., 2019), inflamabilidade e estabilidade termo oxidativa (CHEE, et al., 2020b), demonstram que há um crescente interesse nas propriedades destes materiais. Além disso, a incorporação de nano argila em compósitos de resina poliéster e fibra natural reduziu a difusividade e aumentou a capacidade térmica do compósito preparado (GUDAPATI, et al., 2020). Sendo assim, este projeto tem como objetivo inicial caracterizar as argilas Cloisite® 30B e Cloisite® 30B modificada com silano e avaliar o efeito da incorporação destas argilas em resina poliéster.

Para a caracterização da argila foram utilizadas as técnicas de espectroscopia em infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA). Para a caracterização da fibra, foi utilizada a técnica de FTIR e TGA. Já para a caracterização de compósitos bicomponentes foram realizados ensaios de absorção de água, densidade, flexão, impacto, análise dinâmico-mecânica (DMA) e análise termogravimétrica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

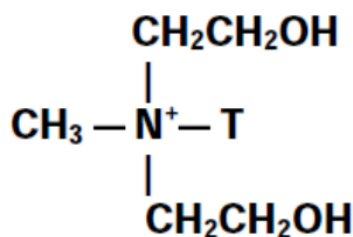
A resina poliéster e o iniciador peróxido de metil etil cetona (MEK) foram adquiridos da Advanced Vacuum Hi-Tech Composites (São Bernardo do Campo, SP, Brasil). Segundo o boletim técnico da resina poliéster, ela possui densidade de $1,20 \text{ g.cm}^{-3}$, tempo de gel de 12 minutos e temperatura de pico exotérmico de $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

ScientiaTec

O desmoldante PVA foi adquirido da Redelease (São Paulo, SP, Brasil), o ácido acético glacial P.A. da empresa Dinâmica Química Contemporânea LTDA (Indaiatuba, SP, Brasil), e o álcool anidro da Simoquímica (Caxias do Sul, RS, Brasil).

A argila montmorilonita Cloisite® 30B (30B-MMT) foi importada da Southern Clay Company Products (Austin, TX, Estados Unidos), sendo caracterizada como uma montmorilonita natural modificada com o sal de amônio quaternário metil *tallow* bis-2-hidroxiethyl amônio quaternário (Figura 1), em que *tallow* é considerado um grupo alquila com aproximadamente 5% C14, 30% C16 e 65% C18. Possui distância basal (d_{001}) de 18,5 Å, tamanho de partícula seca (d_{50}) <60 µm e densidade mássica de 1,98 g.cm⁻³.

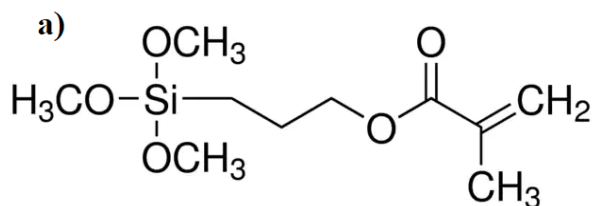
Figura 1: Estrutura do modificador orgânico da argila Cloisite® 30B



Fonte: Adaptado do boletim técnico do produto, Southern Clay Products Inc., 2022

O silano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propila (MPS) foi adquirido da Sigma-Aldrich Brasil Ltda (Cotia, SP, Brasil), (Figura 2), possuindo uma densidade de 1,045 g.cm⁻³ e ponto de ebulição de 190 °C.

Figura 2: Estrutura do Silano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propila (MPS)



Fonte: Adaptado do boletim técnico do produto, Sigma-Aldrich Brasil Ltda, 2022

Métodos

Funcionalização da Argila

Inicialmente, 10 g de montmorilonita 30B foram secas à 100 °C por 2 h em estufa para retirada da umidade. Na sequência, 5 mL de silano MPS foram misturados à 200 mL de etanol anidro, o pH da mistura foi ajustado para 4,5 com ácido acético glacial, após a mistura permaneceu sob agitação magnética por 1 h. A argila seca foi misturada com 200 mL de etanol anidro, com ajuda de um agitador mecânico a 400 rpm por 40 min. As duas soluções foram misturadas gota-a-gota através da transferência da mistura de silano e etanol para uma bureta que foi gotejada na solução de argila e etanol, que ficou sob agitação magnética durante a mistura.

Após a finalização da mistura, a solução foi transferida para um Erlenmeyer onde foi anexado um condensador e deixado sob agitação magnética à 80 °C por 24 h. Finalizada esta etapa, a mistura foi centrifugada e, por fim, a argila foi removida dos frascos e seca em estufa por 24 h à 100 °C, processada em um moedor específico e peneirada em uma peneira com abertura de 53 µm. A Tabela 1 apresenta os materiais e siglas utilizadas no trabalho.

Tabela 1: Materiais e siglas utilizadas na apresentação do trabalho

Material	Sigla
Silano Metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propila	MPS
Argila montmorilonita Cloisite® 30B	30B-MMT
Argila montmorilonita Cloisite® 30B Modificada com Silano MPS	30B-MMT-MPS

Fonte: Autores, 2024

Preparação dos Compósitos

A argila foi seca à 100°C por 1 h para retirada da umidade e após foi adicionada à resina poliéster em 3% em massa. A mistura foi homogeneizada com um agitador mecânico por 40 min à 295 rpm, seguido de ultrassom por 15 min. Foi adicionado o iniciador a 1,2% em massa e a mistura vertida em moldes específicos aos quais foi aplicada uma camada de desmoldante. A resina foi curada por 24 h, em temperatura ambiente. Após, os corpos de provas passaram por uma pós cura, em estufa, de 6 h

a 80 °C e mais 2 h a 120 °C. A Tabela 2 apresenta os compósitos e as siglas utilizadas no trabalho.

Tabela 2: **Compósitos e siglas utilizadas na apresentação do trabalho**

Compósito	Sigla
Resina Poliéster	RP
Resina Poliéster com adição de 30B-MMT	RP-30B-MMT
Resina Poliéster com adição de 30B-MMT-MPS	RP-30B-MMT-MPS

Fonte: Autores, 2024

Técnicas de Caracterização

Para a caracterização da argila 30B-MMT e 30B-MMT-MPS foram empregadas as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), equipamento Brucker, modelo MPA, pela técnica de ATR, e os espectros registrados na faixa de região entre 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras. A técnica de difração de raios-X (DRX) foi realizada no equipamento Rigaku, modelo Miniflex 600, do LabMult Central de Análises, com faixa de varredura de 3-12°, *step* de 0,02 e tempo de passo de 0,05°.s⁻¹. A partir da análise de DRX, calculou-se a distância entre as camadas da argila (d_{001}), de acordo com a Lei de Bragg, expressa na Equação (1):

$$\eta \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (1)$$

Onde η representa a ordem da difração, o λ é comprimento de onda da radiação incidente, d o espaçamento interlamelar e θ o ângulo de difração de raios-X.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um analisador térmico TGA Q500, da marca TA *Instruments*, e operou partindo da temperatura ambiente, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, até atingir a temperatura de 800 °C em atmosfera com fluxo de 50 mm.min⁻¹ de nitrogênio.

Para a caracterização as amostras RP, RP-30B-MMT E RP-30B-MMT-MPS, foram realizados ensaios para determinação de viscosidade em conformidade com a ASTM D1200-10, através da utilização de um copo Ford com o orifício número 5, o qual foi preenchido até a borda com a resina e o tempo de escoamento (em segundos) foi cronometrado até que ocorresse a formação da primeira gota ao fim do

escoamento. Para o cálculo da viscosidade, utilizou-se a Equação (2), definida devido ao número do orifício utilizado:

$$V = 12,1 * (t - 2,00) \quad (2)$$

onde V é considerada a viscosidade (cSt) e t o tempo de escoamento. A determinação do tempo de gel foi realizada através da adaptação da ASTM D2471-22. O tempo de gel foi determinado quando a resina iniciou o processo de gelificação. Após este processo, a temperatura e o tempo foram monitorados até atingir o valor máximo da temperatura, para determinação do pico de temperatura da resina.

A caracterização da resina curada RP, e dos compósitos RP-30B-MMT e RP-30B-MMT-MPS modificadas foram realizadas via ensaios de absorção d'água, conforme a ASTM D570-98, onde 3 amostras com dimensões de 76,2 x 25,4 x 4 mm foram pesadas e imersas em água destilada, onde permaneceram por um período inicial de 24 h. Após os corpos de prova foram pesados novamente, e voltaram a permanecer imersos na água destilada. Durante este tempo o processo de pesagem foi repetido duas vezes, após 7 dias, e na saturação. Para a determinação do percentual de absorção d'água foi utilizada a seguinte Equação (3):

$$w = \frac{M_f - M_i}{M_i} * 100 \quad (3)$$

onde w é a absorção d'água em porcentagem e M_f e M_i são, respectivamente, as massas finais e iniciais das amostras. O ensaio de densidade foi adaptado da norma ASTM D792-95, onde após a aferição de um picnômetro de metal e a pesagem dos corpos de prova, o picnômetro foi completado com água e pesado. Para determinação o volume dos corpos de prova, a amostra foi introduzida dentro do picnômetro, onde ocorreu o deslocamento de um certo volume de água. Para o cálculo da densidade foi utilizada a Equação (4):

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (4)$$

sendo ρ a densidade da amostra (g.cm^{-3}), m a massa (g) e v o volume (cm^3). O teste de resistência ao impacto foi realizado de acordo com a norma ASTM D256:10, em uma máquina de impacto modelo Resil Impactor, da marca Ceast. A média e o desvio padrão de 10 corpos de prova no tamanho de 63,5 x 10 x 4mm, foram reportados.

O ensaio de flexão foi realizado de acordo com a ASTM D:790:17 em uma máquina universal de ensaios modelo 5969R da marca INSTRON, à temperatura ambiente, operando com uma célula de carga de 500N. Foram reportados a média e o desvio padrão de 5 corpos de prova com dimensões de 13 x 128 x 4 mm.

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada seguindo as mesmas condições reportadas para as argilas. O ensaio dinâmico-mecânico (DMA) foi realizado em modo *dual cantilever*, em que as amostras de dimensões de 60 x 10 x 4 mm foram submetidas a um aquecimento na faixa de 25 °C a 180 °C, a uma taxa de 3 °C.min⁻¹ e frequência de 1 Hz. O equipamento utilizado foi uma DMA Q800 da marca TA Instruments. O coeficiente de efetividade C foi calculado conforme a Equação (5), a partir dos resultados extraídos das curvas do módulo de armazenamento obtidos por DMA:

$$C = \frac{(E_v - E_e)_{\text{compósito}}}{(E_v - E_e)_{\text{resina}}} \quad (5)$$

onde E_v e E_e são os valores encontrados para o módulo na região vítrea (40 °C) e elastomérica (160 °C), respectivamente. Este cálculo é utilizado em compósitos para avaliar a efetividade do reforço onde, conforme Ídicula et al. (2005), menores valores de C indicam melhor efetividade do reforço, pois a máxima efetividade ocorre quando há a máxima transferência de tensão entre reforço-matriz.

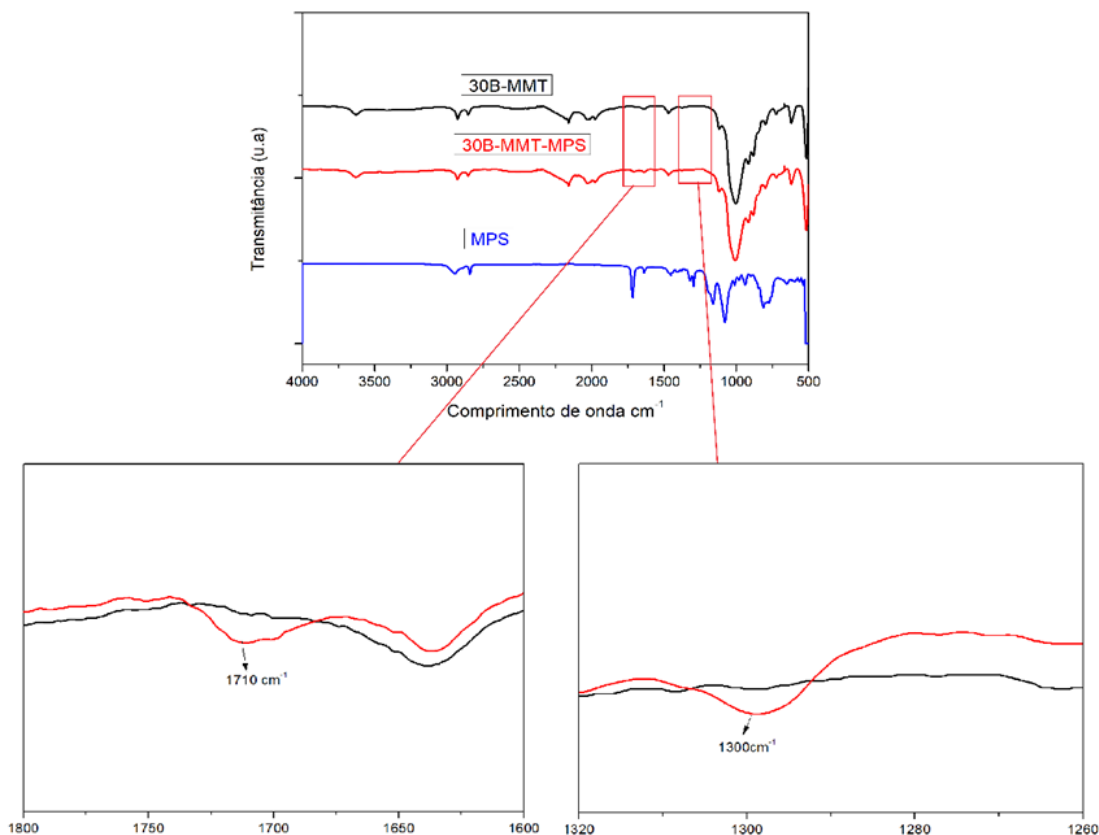
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização Argilas

Análise de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Na Figura 3 são apresentados os espectros obtidos através da técnica de FTIR para a argila 30B-MMT e para argila 30B-MMT-MPS e para o silano (MPS). Observa-se no MPS a banda em 1632 cm⁻¹ correspondente ao estiramento do C=C. Também foi possível observar o estiramento C=O na banda de 1722 cm⁻¹, e o estiramento decorrente da ligação Si-O-C é observado na região entre 1076 – 1113 cm⁻¹ (PARK et al. 2009; HUANG et al., 2015).

Figura 3: Análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR) para o Silano (MPS) e para as argilas tratadas (30B-MMT-MPS) e não tratadas com silano (30B-MMT)



Fonte: Autores, 2024

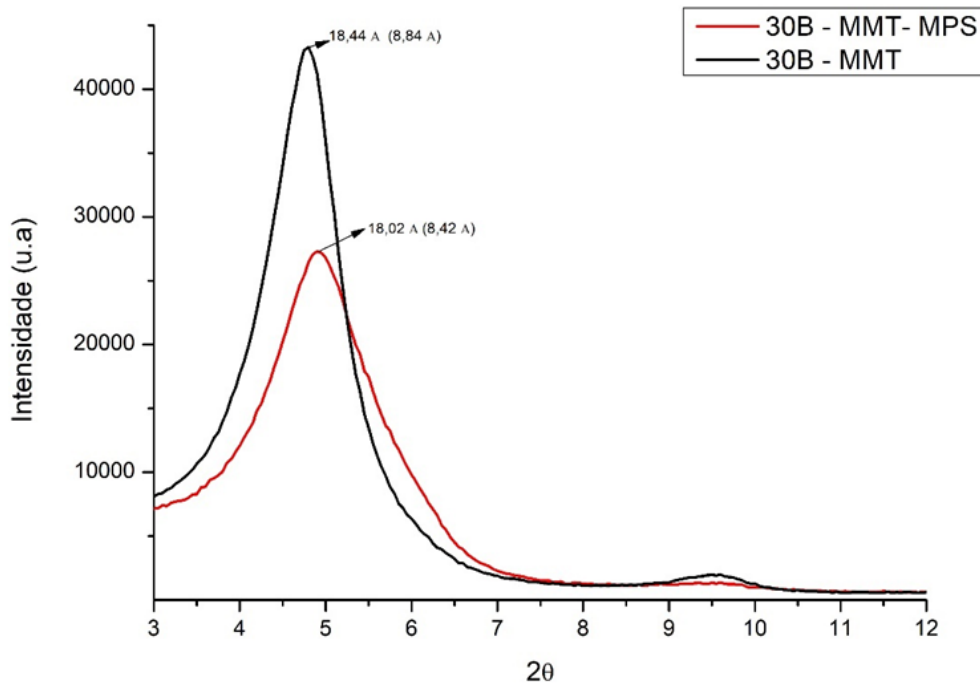
A banda em 3625 cm^{-1} , presente nas argilas, correspondem à hidroxila que estão ligadas ao alumínio e ao magnésio presentes. Já as bandas em 2920 cm^{-1} e em 2850 cm^{-1} são devido ao alongamento assimétrico e simétrico dos grupos metileno, enquanto a banda em 1459 cm^{-1} corresponde ao grupo -NH_2 . A banda apresentada em 1113 cm^{-1} mostra o alongamento Si-O apresentado fora do plano, e as bandas em 916 cm^{-1} e 800 cm^{-1} apresentam as vibrações de flexão dos grupos $\text{Al}(\text{Al})\text{OH}$ e $\text{Mg}(\text{Mg})\text{OH}$ respectivamente (WAN et al., 2008).

A banda em 1720 cm^{-1} característica funcional C=O presente no MPS, apresenta-se mais evidenciado na amostra 30B-MMT-MPS do que na amostra 30B-MMT (ROMANZINI et al., 2015). Já a banda presente em 1300 cm^{-1} ocorre devido as vibrações do grupo COO^- (INVERNIZZI et al., 2018), também presente no MPS, sugerindo desta forma, a incorporação do silano na argila.

Análise de Difração de Raio-X (DRX)

A Figura 4 apresenta os resultados da análise de DRX das argilas estudadas e seus respectivos espaçamentos basais (d_{001}) obtidos através do cálculo utilizando a Lei de Bragg. É possível estimar a altura das galerias diminuindo-se o espaçamento basal pelo valor de 9,6 Å, correspondente à espessura da folha de silicato (SHEN et al., 2007).

Figura 4: Análise de difração de Raio-X (DRX) para as argilas estudadas



Fonte: Autores, 2024

Os resultados mostraram que a argila 30B-MMT apresentou um espaçamento basal de 18,44 Å, correspondente ao valor fornecido pelo boletim técnico da fornecedora (18,5 Å), desta forma, apresentando uma altura de galeria estimada em 8,84 Å.

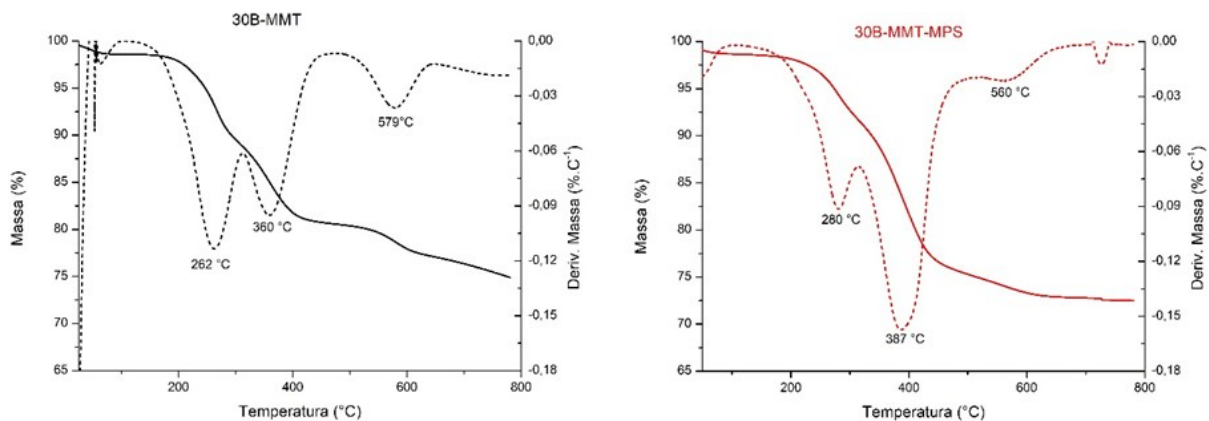
A argila 30B-MMT-MPS apesar de apresentar uma diminuição no valor, de 18,02 Å de espaçamento basal e 8,42 Å de altura de galeria, esta não é considerada uma diminuição expressiva. Conforme He et al. (2007), as argilas minerais expandidas com organomodificadores, como é o caso da 30B-MMT, tanto as bordas como as superfícies internas e externas, podem se tornar sítios para grafitação com silano e uma grafitação bem-sucedida não implica necessariamente em um aumento do

espaçamento basal, uma vez que as bordas da argila podem apresentar maior reatividade com os silanos.

Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 5 são apresentados os resultados termogravimétricos das argilas estudadas. Para a argila 30B-MMT ocorre uma perda de massa de cerca 23% de 167 °C à 262 °C, correspondente a perda de água intercalada entre as camadas da argila (BERYL et al., 2020). Enquanto na argila 30B-MMT-MPS, a perda é de ~ 18% em massa em uma faixa de temperatura que começa em 180 °C e vai até 280 °C, afirmando desta forma, que a alteração das nanopartículas de argila com silanos pode aumentar o caráter hidrofóbico da argila (BERYL et al., 2021). A perda de massa que ocorre nesta faixa de temperatura também está relacionada a degradação dos compostos orgânicos presentes na argila organomodificada Cloisite® 30B (CATARINA et al., 2017).

Figura 5: Análise Termogravimétrica das argilas estudadas



Fonte: Autores, 2024

Outras perdas significativas ocorrem entre 200 °C e 600 °C, devido a decomposição dos sais de amônio quaternário. Ocorre um pico de degradação na argila 30B-MMT-MPS na temperatura de 387 °C indicando a presença do silano permeado nas regiões interlaminares da argila, uma vez que o silano MPS decompõem e/ou evapora na faixa de 200 a 600 °C (SU et al., 2013). Por fim, uma pequena diminuição de massa é encontrada na temperatura de 560–800 °C devido à

perda de íons $-OH$ das nanopartículas de argila (BERYL et al., 2021). Além disso, a diferença de perda de massa entre as amostras nesta faixa de temperatura, com uma presença menor de grupos $-OH$ na argila 30B-MMT-MPS, confirma a reação de condensação do silano com a hidroxila presente na superfície da argila (BERYL et al., 2020).

Caracterização Resina e Compósitos

Viscosidade, tempo de gel, temperatura de pico, densidade e absorção de água

Conforme dados apresentados na Tabela 3, a densidade da resina pura RP comparada com os compósitos preparados com a argila RP-30B-MMT e RP-30B-MMT-MPS apresentaram resultados similares, correspondendo aos dados do boletim técnico do fornecedor, sugerindo desta forma, que a adição da argila não influenciou na densidade dos compósitos. Resultado semelhante foi relatado por Chieruzzi et al (2013).

A incorporação de argila MMT na resina poliéster alteraram tanto o tempo de gel quanto o pico exotérmico da reação de cura. O compósito RP-30B-MMT apresentou um tempo de gel $\sim 20\%$ menor e uma queda no pico exotérmico de $\sim 11\%$ em comparação com a resina pura, enquanto o compósito RP-30B-MMT-MPS apresentou valores ainda menores, com uma redução de $\sim 40\%$ no tempo de gel e de $\sim 13\%$ no pico exotérmico. Esses dados corroboram com os estudos de Chieruzzi et al. (2013) e Romanzini et al. (2015) em resinas poliéster, demonstrando que a argila possui um efeito catalítico em resinas. Lin et al. (2013) também reportaram o mesmo efeito das argilas, mas em resina éster de cianato.

A redução do pico exotérmico nos compósitos quando comparado aos valores encontrados para a resina pura pode ser atribuído ao impedimento de reticulação ocasionada pela intercalação da argila dentro da resina. Considerando ainda que, após o tempo de gelificação, o controle das reações de cura se dá através da difusão das moléculas das redes que estão se formando, onde a presença da argila acaba inibindo o movimento destas moléculas (MONJARÁS-ÁVILA et al. 2020).

Tabela 3: Dados de análise de densidade (d), tempo de gel (T_{gel}), temperatura de pico (T_{pico}) e viscosidade (v)

Amostra	d (g.cm ⁻³)	T_{gel} (min)	T_{pico} (°C)	v (cSp)
RP	1,22 ± 0,01	11,71 ± 0,34	153,67 ± 6,11	459,80
RP-30B-MMT	1,22 ± 0,01	9,54 ± 0,20	141,00 ± 1,00	484,00
RP-30B-MMT-MPS	1,23 ± 0,02	7,31 ± 0,13	132,33 ± 5,86	532,40

Fonte: Autores, 2024

Os valores de viscosidade dos compósitos comparados aos da resina pura apresentaram um aumento de ~5,26% para o compósito RP-30B-MMT e um aumento de ~15,78% para o compósito RP-30B-MMT-MPS. Esse aumento é justificado pelo fato da viscosidade da resina poliéster depender da composição do monômero de estireno. Com a adição da carga ocorre a intercalação na camada intermediária da MMT entre o monômero de estireno e as cadeias lineares da resina poliéster (SUH, et al., 2000), justificando assim o aumento maior da viscosidade no compósito RP-30B-MMT-MPS, uma vez que a silanização realizada com o MPS tem como objetivo introduzir o silano na argila (HE, et al., 2013). O aumento da viscosidade em diferentes resinas, através da adição de cargas de argila MMT, também foram observadas nos estudos de Monjarás-Avila et al. (2020) e de Rao et al. (2021). Rao et al. (2021) estudaram os efeitos da adição de MMT em compósitos de carbono/resina fenólica, justificando que o aumento da viscosidade ocorre através da interação da argila com a resina fenólica, acarretando em um aumento significativo no tamanho das galerias devido ao aprisionamento dos monômeros nas camadas da argila.

Na Tabela 4 são apresentados os valores de absorção d'água para os compósitos e para a resina. Percebe-se um aumento rápido no período inicial (24 h), mas após atingir certo nível de saturação, não ocorre um aumento significativo com o passar do tempo. Comparando o percentual de água absorvida pela resina e pelos compósitos, não foi possível perceber diferença entre os valores encontrados.

Tabela 4: Dados de absorção de água em % após 24h, 168h e 1080h dos compósitos estudados

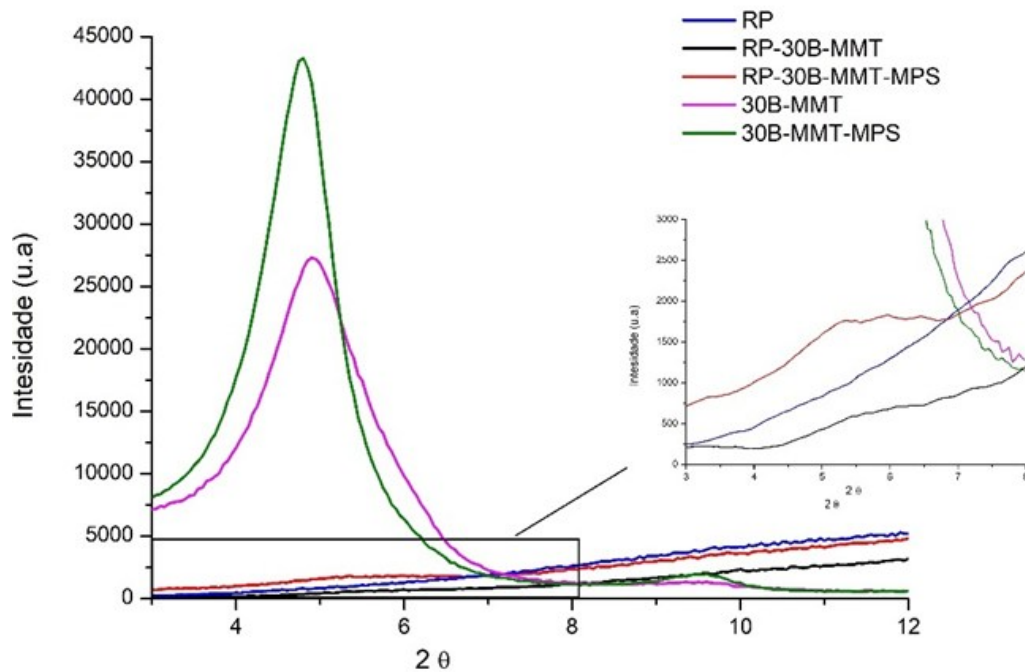
Amostra	24 h (%)	168 h (%)	1080 h (%)
RP	0,76 ± 0,28	1,01 ± 0,38	0,95 ± 0,47
RP-30B-MMT	0,83 ± 0,19	1,23 ± 0,25	1,12 ± 0,38
RP-30B-MMT-MPS	0,81 ± 0,12	1,08 ± 0,13	0,88 ± 0,07

Fonte: Autores, 2024

Análise de Difração de Raio-X (DRX)

Na Figura 6 é apresentado o difractograma comparativo das argilas e compósitos. É possível perceber que nos compósitos ocorre aparecimento de um ombro entre 4° e 7°, possivelmente apresentando uma estrutura intercalada (ROMANZINI et al., 2016). O ombro é mais perceptível no compósito RP-30B-MMT-MPS do que no compósito RP-30B-MMT, sugerindo desta forma uma melhor dispersão da argila 30B-MMT, uma vez que a ausência do pico característico da argila no compósito indica a formação de estrutura esfoliada (KRISHNAMOORTI et al., 2001).

Figura 6: Análise de difração de Raio-X (DRX) para as argilas e compósitos estudados

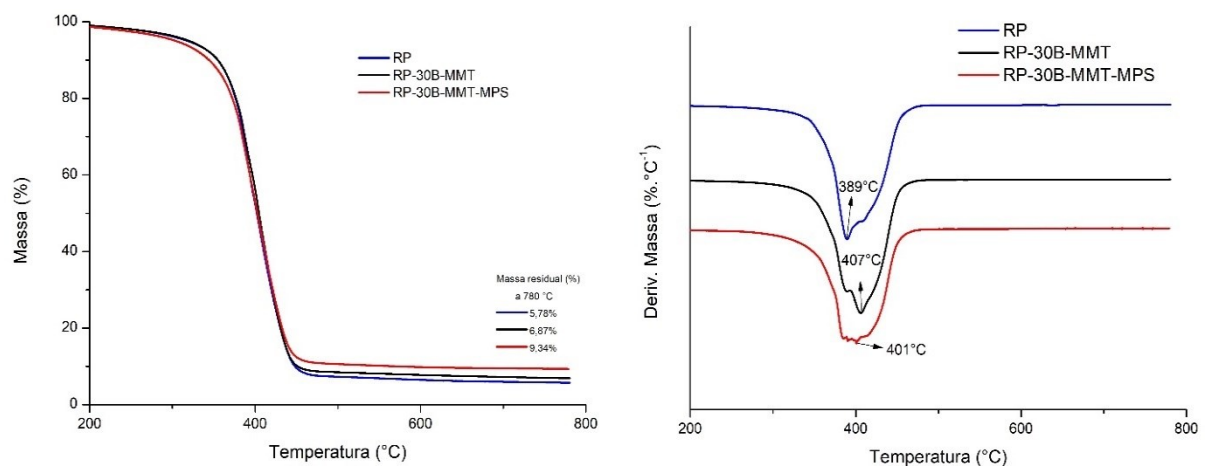


Fonte: Autores, 2024

Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 7 apresenta os resultados das análises termogravimétricas dos compósitos. Os compósitos apresentaram um único evento de perda de massa que ocorreu entre 240 °C e 480 °C. Nos compósitos preparados com a argila MMT, foi perceptível uma melhora na estabilidade térmica, sendo que na RP um primeiro pico é reportado para a máxima velocidade de degradação na temperatura de 389 °C, enquanto no RP-30B-MMT e RP-30B-MM-MPS ocorrem nas temperaturas de 407 °C e 401 °C, respectivamente atribuída, por Xie et al. (2019) ao efeito de barreira ocasionada pela MMT na volatilização e difusão dos gases formados na decomposição térmica.

Figura 7: Análise Termogravimétrica dos compósitos estudadas



Fonte: Autores, 2024

A adição da argila acarretou aumento no teor de peso residual (780 °C) em comparação à resina pura (RP), devido à presença da argila MMT, que é uma carga inorgânica, e que foi mais pronunciado para a amostra RP-30B-MMT-MPS. Além disso, a degradação do silano que ocorre dentro da faixa de 200°C e 600°C (SU et al., 2013) não foi perceptível devido ao teor extremamente baixo no compósito (ISA et al., 2020).

Análise de Flexão e Impacto

Na Tabela 5 são apresentados os dados dos ensaios de resistência ao impacto Izod e à flexão da resina e dos compósitos estudados. De acordo com a Tabela 5, os compósitos preparados com a resina poliéster e argila apresentam uma pequena melhora em comparação à resina pura (RP) que apresentou valor de $1,15 \text{ kJ.m}^{-2}$ enquanto o RP-30B-MMT e RP-30B-MMT-MPS apresentaram valores de $1,27 \text{ kJ.m}^{-2}$ e $1,21 \text{ kJ.m}^{-2}$, respectivamente, podendo afirmar assim, que não há alteração na resistência de impacto entre as amostras estudadas. Quando comparados os compósitos RP-30B-MMT e o RP-30B-MMT-MPS nota-se uma tendência de redução nos valores de resistência ao impacto no compósito preparado com a argila modificada, isso deve-se, provavelmente, a maior influência da maior interação entre argila/matriz proporcionada pelo silano, aumentando desta forma, a rigidez do material (LIN et al., 2013).

Tabela 5: Dados de análise de resistência ao Impacto Izod e Flexão dos compósitos estudados

Amostra	Resistência ao Impacto Izod		Flexão	
	(J.m^{-1})	(kJ.m^{-2})	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
RP	$11,7 \pm 1,6$	$1,15 \pm 0,15$	$55,17 \pm 6,17$	$2857,41 \pm 217,74$
RP-30B-MMT	$12,9 \pm 2,2$	$1,27 \pm 0,22$	$61,88 \pm 4,49$	$3010,04 \pm 134,42$
RP-30B-MMT-MPS	$12,3 \pm 1,4$	$1,21 \pm 0,13$	$52,14 \pm 6,44$	$2865,69 \pm 162,04$

Fonte: Autores, 2024

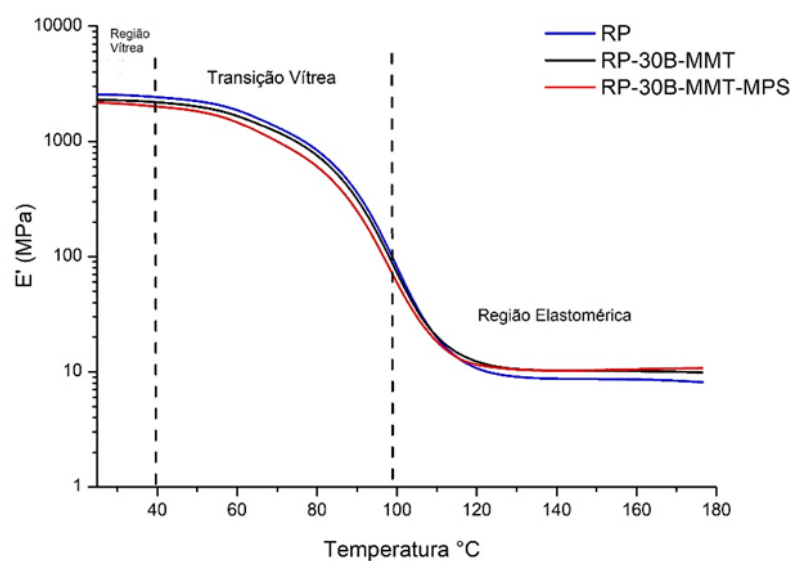
Na Tabela 5 também são apresentados os resultados para a resistência à flexão e para o módulo de flexão da resina e dos compósitos estudados. Apesar do compósito RP-30B-MMT apresentar um maior módulo de flexão ($3010,04 \text{ MPa}$) quando comparado ao compósito RP-30B-MMT-MPS ($2865,69 \text{ MPa}$) e à RP ($2857,41 \text{ MPa}$), corroborando com o estudo apresentado por Azeez et al. (2013), que propõe que o aumento do módulo de flexão dos compósitos está ligado à esfoliação, dispersão e ao tamanho dos aglomerados, as diferenças estão dentro dos desvios-

padrão. O mesmo corre com a resistência à flexão, onde a diferença de resistência entre as amostras não pode ser considerada por estarem dentro do desvio-padrão. Desta forma, podemos afirmar que a incorporação das argilas não influenciou no comportamento mecânico dos compósitos.

Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A Figura 8 apresenta o módulo de armazenamento (E'), que está associado a rigidez do polímero. O gráfico apresenta a região vítrea, a transição vítrea e a região elastomérica. Menores valores de módulo de armazenamento foram reportados para os compósitos, em relação a resina, ao contrário do esperado, visto que a mobilidade reduzida das cadeias poliméricas é promovida pela adição de cargas. A passagem do estado vítreo para a região elastomérica ocorre por uma diminuição abrupta nos valores do E' , devido ao aumento de temperatura e, conseqüentemente, o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas. Na região elastomérica há uma inversão de comportamento, em que os valores do módulo de armazenamento são maiores para os compósitos, em relação a resina pura (NAVEEN et al., 2019). Esse comportamento será melhor explicado na análise dos resultados apresentados para o coeficiente de efetividade C (Tabela 6).

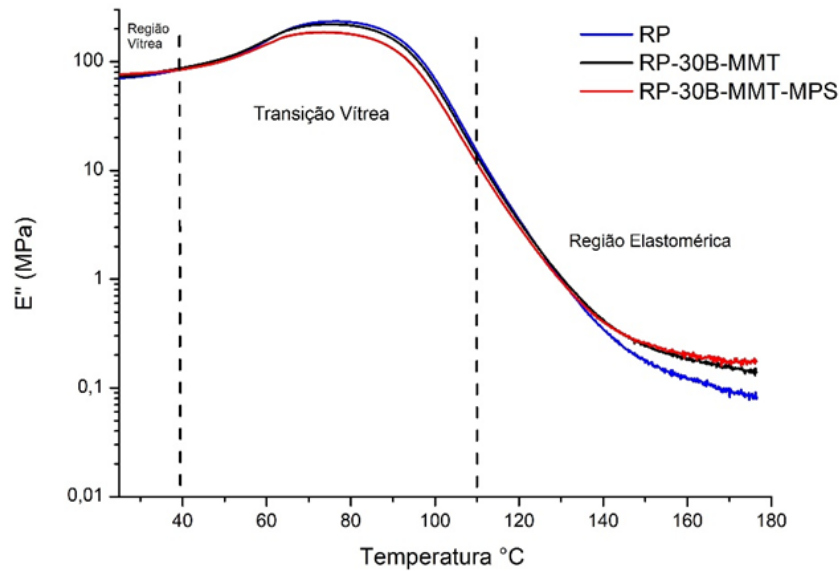
Figura 8: Módulo de armazenamento dos compósitos estudados



Fonte: Autores, 2024

Na Figura 9 são exibidos os valores do módulo de perda (E''), que está relacionado com a capacidade do material em dissipar energia, e é possível observar o mesmo comportamento verificado para os resultados de módulo de armazenamento (ROMANZINI et al., 2015; BERSHTEIN et al., 2015; MITTAL et al., 2015)

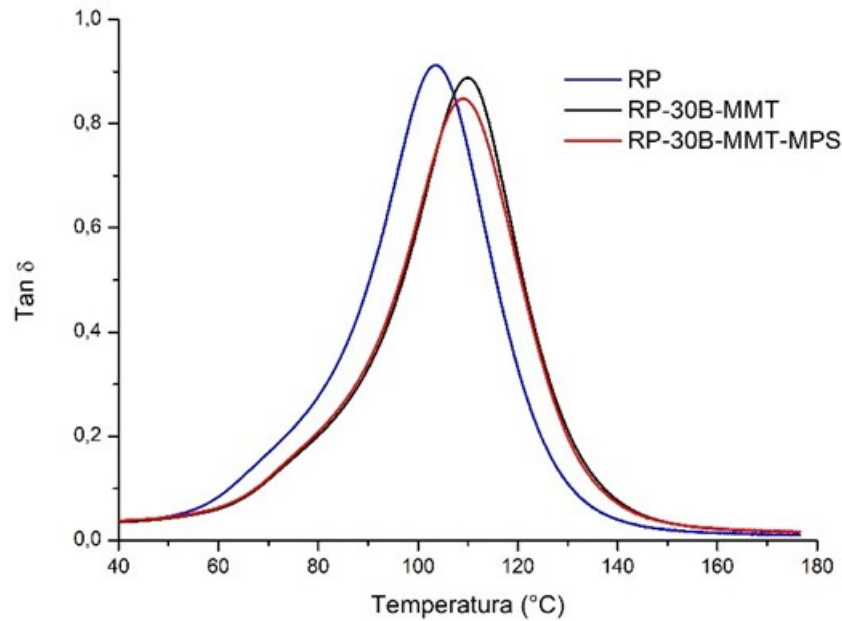
Figura 9: Módulo de perda dos compósitos estudados



Fonte: Autores, 2024

A Fig. 10 apresenta as curvas de tan delta em função da temperatura dos compósitos preparados.

Figura 10: Tan delta dos compósitos estudados



Fonte: Autores, 2024

Na Tabela 6 são apresentados os valores para os coeficientes de efetividade C , calculados a partir dos resultados do módulo de armazenamento, e que estima o efeito do reforço no compósito com o aumento da temperatura. Menores valores de C indicam melhor efetividade, desta forma o compósito RP-30B-MMT-MPS foi o que melhor conseguiu manter o valor do módulo sob o aumento da temperatura. A temperatura de transição vítrea (T_g) e a altura do pico de tan delta também são apresentados, de acordo com os resultados mostrados na Figura 10.

Tabela 6: Coeficiente C , temperatura de transição vítrea (T_g) e altura do pico de tan delta

Amostra	Coeficiente C	T_g (°C)	Tan delta
RP	-	103,60 °C	0,92
RP-30B-MMT	0,90	110,37 °C	0,89
RP-30B-MMT-MPS	0,82	109,37 °C	0,85

Fonte: Autores, 2024

Um aumento da temperatura de transição vítrea foi reportado para os compósitos contendo argila (110,37 °C e 109,37 °C para RP-30B-MMT e a RP-30B-MMT-MPS, respectivamente) em comparação à resina pura (103,6 °C). Conforme Chieruzzi et al. (2013), o aumento da T_g está relacionado ao movimento molecular em

nível estrutural, desta forma, o aumento da Tg nos compósitos pode ser atribuído a melhor adesão entre a superfície da resina e da argila, que acaba restringindo o movimento dos segmentos moleculares. O compósito RP-30B-MMT-MPS apresentou um valor de tan delta mais baixo (0,85) em comparação aos compósitos RP-30B-MMT (0,89) e ao RP (0,92), o que representa um maior potencial de dissipação da energia devido à maior interação entre a matriz poliéster e o silano presente na argila (CASSU et al., 2005).

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), na difração de raios-X (DRX) e na análise termogravimétrica (TGA), foi possível confirmar a modificação da argila 30B-MMT com o silano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propila (MPS). A funcionalização foi confirmada através do aparecimento de bandas características no FTIR, pela diminuição do espaçamento basal, verificado pela técnica de DRX e pelos eventos de perda de massa reportados no TGA.

Ao analisar a viscosidade, tempo de gel e temperatura de pico da resina antes da cura, foi possível confirmar a influência que as argilas têm nas propriedades reológicas, como o aumento da viscosidade e diminuição tanto da temperatura de pico quanto do tempo de gel, confirmando o efeito catalítico das argilas. Foi possível verificar também que, devido à baixa concentração, a argila não influencia na absorção de água e nem na densidade do compósito final.

Por meio da análise de DRX dos compósitos, foi possível confirmar que ocorreu uma boa dispersão das argilas na resina. Além disso, a análise termogravimétrica, indicou um aumento de 389 °C para 407 °C na máxima velocidade de degradação das amostras RP e RP-30B-MMT indicando um aumento da estabilidade térmica dos compósitos preparados com as argilas em comparação à resina pura.

As análises de flexão e impacto mostraram que as argilas não têm influência sobre a resistência mecânica dos compósitos. Na análise dinâmico, em baixas temperaturas, a resina pura apresentou valores superiores de módulo de perda e de módulo de armazenamento quando comparada aos compósitos, no entanto, as argilas apresentaram uma maior efetividade, como reforço, em manter o módulo com o aumento da temperatura. Os valores para a temperatura de transição vítrea e para o pico de tan delta apresentaram o comportamento esperado, onde o compósito

ScientiaTec

preparado com a argila modificada com silano apresentou um maior potencial de dissipação da energia devido à maior interação entre a matriz poliéster e o silano presente na argila.

Desta forma, as argilas estudadas, inclusive a argila modificada com silano, se apresentaram como alternativa promissora para uso como carga em materiais compósitos contendo fibras. A presença das argilas não afetaram as propriedades físicas e mecânicas dos materiais produzidos, ao contrário do que ocorre com algumas cargas comerciais, e apresentaram como vantagens a redução do tempo de gel, que pode ser interessante do ponto de vista de produtividade. Além disso, promoveu um aumento na estabilidade térmica e na temperatura de transição vítrea dos compósitos, que é um parâmetro importante quando considerada a temperatura de aplicação do material.

AGRADECIMENTOS

Este estudo foi conduzido com o suporte de Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS). Os autores a agradecem à Central de Análises da UFTPR *campus* Pato Branco, pela execução dos testes de FTIR E DRX.

REFERÊNCIAS

ANBUSAGAR, N. R. R.; PALANIKUMAR, K.; RAMULU, P. J. Study of damage mechanism on OMT nanoclay polymer hybrid sandwich laminates. **Materials Today: Proceedings**, v. 16, p. 262-267, 2019.

AZEEZ, A. A.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J.; HUI, D. Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: a review. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 308-320, 2013.

BERSHTEIN, V. et al. The impact of ultra-low amounts of amino-modified MMT on dynamics and properties of densely cross-linked cyanate ester resins. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 165-180, 2015.

BERYL, J. R.; XAVIER, J. R. Influence of silane functionalized nanoclay on the barrier, mechanical and hydrophobic properties by clay nanocomposite films in an aggressive chloride medium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 630, p. 127625, 2021.

BERYL, J. R.; XAVIER, J. R. Electrochemical and mechanical studies of epoxy coatings containing eco-friendly nanocomposite consisting of silane functionalized clay-epoxy on mild steel. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 6, n. 4, p. 126, 2020.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 2, p. 125-155, 2009.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.

CATARINA, G. A. S. et al. Development of acrylic-based powder coatings with incorporation of montmorillonite clays. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 27, p. 45031, 2017.

CHEE, S. S. et al. Effects of nanoclay on mechanical and dynamic mechanical properties of bamboo/kenaf reinforced epoxy hybrid composites. **Polymers**, v. 13, n. 3, p. 395, 2021.

CHEE, S. S. et al. Effects of nanoclay on physical and dimensional stability of bamboo/kenaf/nanoclay reinforced epoxy hybrid nanocomposites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 5871-5880, 2020a.

CHEE, S. S. et al. Thermo-oxidative stability and flammability properties of bamboo/kenaf/nanoclay/epoxy hybrid nanocomposites. **RSC Advances**, v. 10, n. 37, p. 21686-21697, 2020b.

CHIERUZZI, M.; MILIOZZI, A.; KENNY, J. M. Effects of nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 45, p. 44-48, 2013.

CHOW, W. S.; NEOH, S. S. Dynamic mechanical, thermal, and morphological properties of silane-treated montmorillonite reinforced polycarbonate nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 6, p. 3967-3975, 2009.

DHAKAL, H. N.; ISMAIL, S. O. Unsaturated polyester resins: blends, interpenetrating polymer networks, composites, and nanocomposites. In: **Unsaturated Polyester Resins**. [S.l.]: [s.n.], 2019. p. 181-198.

GUDAPATI, S. P. K.; CHIDAMBARANATHAN, S.; PRASAD, A. V. R. Influence of nanoclay on thermal properties of wild cane grass fiber reinforced polyester composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 23, p. 632-636, 2020.

HE, H. et al. Silylation of clay mineral surfaces. **Applied Clay Science**, v. 71, p. 15-20, 2013.

HE, H. et al. A X-ray photoelectron spectroscopy study of HDTMAB distribution within organoclays. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 66, n. 4-5, p. 1180-1188, 2007.

HUANG, J. et al. Bifunctional porous SiO₂ complex nanoparticles with properties of enzymatic catalysis and optical oxygen sensing. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 9, p. 1871-1878, 2015.

IDICULA, M. et al. Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 1077-1087, 2005.

INVERNIZZI, C. et al. Mid and near-infrared reflection spectral database of natural organic materials in the cultural heritage field. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2018, p. 1-16, 2018.

ISA, M. R. M. et al. Mechanical, rheological and thermal properties of montmorillonite-modified polyhydroxybutyrate composites. **High Performance Polymers**, v. 32, n. 2, p. 192-200, 2020.

KRISHNAMOORTI, R.; YUREKLI, K. Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 6, p. 464-470, 2001.

LIN, Y. et al. A comprehensive study on the curing kinetics and network formation of cyanate ester resin/clay nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 552, p. 77-86, 2013.

MITTAL, G. et al. Fabrication of modified MMT/glass/vinylester multiscale composites and their mechanical properties. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 1-9, 2015.

MONJARÁS-ÁVILA, A. J. et al. Sodium montmorillonite concentration effect on Bis-GMA/TEGDMA resin to prepare clay polymer nanocomposites for dental applications. **Applied Clay Science**, v. 196, p. 105755, 2020.

NAVEEN, J. et al. Thermal degradation and viscoelastic properties of Kevlar/Cocos nucifera sheath reinforced epoxy hybrid composites. **Composite Structures**, v. 219, p. 194-202, 2019.

NEVES, R. M. et al. Recent studies on modified cellulose/nanocellulose epoxy composites: a systematic review. **Carbohydrate Polymers**, p. 117366, 2020.

PARK, S.-J. et al. Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 526, n. 1-2, p. 74-78, 2009.

RAO, G. R.; SRIKANTH, I.; REDDY, K. L. Effect of organo-modified montmorillonite nanoclay on mechanical, thermal and ablation behavior of carbon fiber/phenolic resin composites. **Defence Technology**, v. 17, n. 3, p. 812-820, 2021.

ROMANZINI, D. Efeito da organossilanização de argilas montmorilonita (Mt) nas propriedades de nanocompósitos Mt/poliéster e Mt/poliéster/fibra de vidro moldados por RTM. 2016. 123 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ROMANZINI, D. et al. Effect of clay silylation on curing and mechanical and thermal properties of unsaturated polyester/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 87, p. 9-15, 2015.

ROMANZINI, D. et al. Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: influence of silylation on the morphology of clay/unsaturated polyester nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 550-557, 2015.

SHEN, W. et al. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, n. 1, p. 268-273, 2007.

SOUZA, V. S. et al. Morphological, thermomechanical and thermal behavior of epoxy/MMT nanocomposites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 400, p. 58-66, 2014.

SU, L. et al. Silylation of montmorillonite surfaces: dependence on solvent nature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 391, p. 16-20, 2013.

SUH, D. J.; LIM, Y. T.; PARK, O. The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on fabrication methods. **Polymer**, v. 41, p. 8557-8563, 2000.

VENKATARAJAN, S. et al. Mechanical properties of natural cellulose fibers reinforced polymer composites: a review. **Materials Today: Proceedings**, 2021.

WAN, C. et al. Morphology and properties of silane-modified montmorillonite clays and clay/PBT composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, n. 1, p. 550-557, 2008.

XIE, H. et al. In-situ synthesis, thermal and mechanical properties of biobased poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)/montmorillonite (PEF/MMT) nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 121, p. 109266, 2019.

XIE, Y. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: a review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 7, p. 806-819, 2010.