

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO  
GRANDE DO SUL

DANIEL ROSSI KLEIN

**EFEITO SINÉRGICO DA SILANIZAÇÃO DE FIBRA DE RAMI E ARGILA  
MONTMORILONITA EM COMPÓSITOS DE POLIÉSTER MOLDADOS POR  
TRANSFERÊNCIA DE RESINA**

Feliz  
2024

DANIEL ROSSI KLEIN

**EFEITO SINÉRGICO DA SILANIZAÇÃO DE FIBRA DE RAMI E ARGILA  
MONTMORILONITA EM COMPÓSITOS DE POLIÉSTER MOLDADOS POR  
TRANSFERÊNCIA DE RESINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais para a obtenção do grau de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Materiais de Engenharia

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Daiane Romanzini

Coorientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera

FELIZ

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

K64e Klein, Daniel Rossi  
Efeito sinérgico da silanização de fibra de rami e argila montmorilonita em compósitos de poliéster moldados por transferência de resina / Daniel Rossi Klein ; orientadora Daiane Romanzini ; coorientador Ademir José Zattera. – Feliz, 2024.  
101 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – Campus Feliz. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais. Mestrado Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais. Feliz, 2024.

1. Ciência dos materiais. 2. Materiais compósitos. 3. Resina poliéster. 4. Argila montmorilonita. 5. Fibras vegetais.  
I. Romanzini, Daiane. II. Zattera, Ademir José. III. Título.

CDU 620.1

**DANIEL ROSSI KLEIN**

**EFEITO SINÉRGICO DA SILANIZAÇÃO DE FIBRA DE RAMI E ARGILA MONTMORILONITA EM COMPÓSITOS DE POLIÉSTER MOLDADOS POR TRANSFERÊNCIA DE RESINA**

Trabalho Final apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. André Zimmer - IFRS

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eveline Bischoff - IFRS

---

Prof. Dr. Matheus Vinicius Gregory Zimmermann - UNESC

---

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Daiane Romanzini - IFRS

Apresentado e aprovado em: 10 de dezembro de 2024.

Local da defesa: Feliz/RS (defesa on-line)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta dissertação à memória de minha mãe Anahi Salate Rossi. Cada página escrita aqui é um tributo ao seu amor, à sua força e à sua sabedoria. Que este trabalho possa honrar sua memória e inspirar outros, assim como você me inspirou.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu marido, Gerson Luís da Silva, cuja paciência, apoio e amor incondicional tornaram possível a realização deste trabalho. Obrigado por estar sempre ao meu lado e por acreditar em mim.

À minha orientadora, professora e Dra. Daiane Romanzini, por sua orientação, por sua dedicação e, principalmente, por seu apoio durante os diversos contratemplos que apareceram durante a realização deste trabalho.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Ademir José Zattera, por sua orientação e contribuição com os materiais necessários para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao IFRS, que me proporcionou o acesso a uma educação de qualidade.

Aos bolsistas, Lucas, Letícia e Maria Eduarda, a ajuda de vocês foi crucial para a conclusão deste trabalho. Aos colegas, Francine, Yuri e Giovani que me auxiliaram de diversas formas durante a pesquisa.

E a todos os professores e servidores do IFRS que contribuíram de forma direta e indireta para o desenvolvimento deste trabalho.

*"A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original"*

(Albert Einstein)

## **TRABALHOS REALIZADOS**

### **TRABALHO EM CONGRESSO**

PAGLIOSA, L. S.; KLEIN, D. R.; Zattera, A.J.; ROMANZINI, D. Caracterização e avaliação na influência da organomodificação da argila montmorilonita na resina de poliéster. In: 24° Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2023, Salvador. 24° Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2023.

## RESUMO

A crescente demanda por materiais sustentáveis e de alto desempenho tem impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de compósitos, que combinam diferentes tipos de reforços para otimizar suas propriedades. Estudos sobre compósitos contendo fibras naturais para utilização no setor automotivo tem evoluído constantemente. Sendo assim, este estudo teve como objetivo avaliar e caracterizar as argilas Cloisite® 30B (30) e Cloisite® 30B modificada com silano (30M) e avaliar o efeito da incorporação destas argilas em compósitos de resina poliéster moldados através da técnica de casting. Após, foi realizada a modificação e caracterização da fibra de rami com o silano e foram produzidos e caracterizados compósitos multi-escala contendo 3% (massa) de argila e 10% (volume) de fibras de rami curta (45mm) em matriz poliéster através da técnica de RTM. A metodologia adotada abrange a modificação e caracterização das argilas através das técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Difração de raio-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA); a modificação e caracterização da fibra de rami através das técnicas de FT-IR e TGA e a preparação e caracterização dos compósitos, através dos ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto, além de análises térmicas (TGA e DMA), físicas (densidade e absorção d'água) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). Os resultados obtidos indicam que a metodologia de silanização empregada na modificação da argila e da fibra foi bem-sucedida e que promove uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos, evidenciando um aumento da sinergia entre a fibra de rami e a argila Cloisite® 30B. A análise dos dados sugere que a combinação desses materiais não apenas melhora a adesão entre a matriz e os reforços, mas também contribui para a formação de compósitos com características superiores. As conclusões deste estudo ressaltam a importância da silanização como uma estratégia eficaz para o desenvolvimento de compósitos multi-escala, apresentando resultados promissores para a utilização em compósitos para aplicações automotivas.

**Palavras-chave:** Compósitos multi-escala. Poliéster. Rami. Argila Montmorilonita Cloisite® 30B. Silano MPS

## ABSTRACT

The growing demand for sustainable and high-performance materials has driven research and development in composites, which combine different types of reinforcements to optimize their properties. Studies on composites containing natural fibers for use in the automotive sector have been steadily advancing. Therefore, this study aimed to evaluate and characterize Cloisite® 30B (30) and Cloisite® 30B modified with silane (30M) clays, as well as to assess the effect of incorporating these clays into polyester resin composites molded using the casting technique. Subsequently, the ramie fiber was modified and characterized with silane, and multi-scale composites containing 3% (by mass) of clay and 10% (by volume) of short ramie fibers (45 mm) in a polyester matrix were produced and characterized using the RTM technique. The methodology adopted includes the modification and characterization of the clays using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray Diffraction (XRD), and Thermogravimetric Analysis (TGA); the modification and characterization of the ramie fiber using FT-IR and TGA techniques; and the preparation and characterization of the composites through mechanical tests (tensile, flexural, and impact), thermal analyses (TGA and DMA), physical analyses (density and water absorption), and Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The results indicate that the silanization methodology employed for the modification of the clay and fiber was successful and significantly enhances the mechanical and thermal properties of the composites, demonstrating increased synergy between the ramie fiber and Cloisite® 30B clay. Data analysis suggests that the combination of these materials not only improves the adhesion between the matrix and reinforcements but also contributes to the formation of composites with superior characteristics. The conclusions of this study highlight the importance of silanization as an effective strategy for the development of multi-scale composites, presenting promising results for their use in automotive applications.

**Keywords:** Multi-scale composites. Polyester. Ramie. Cloisite® 30B montmorillonite clay. MPS silane.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Termorrígido após reticulação .....	18
Figura 2 – Estrutura química idealizada de um poliéster.....	20
Figura 3 - Classificação detalhada das fibras naturais utilizadas em biocompósitos, geopolímeros e compósitos.....	22
Figura 4 - Planta de Rami <i>Boehmeria nivea</i> .....	25
Figura 5 - Estrutura em camadas da argila Montmorilonita.....	27
Figura 6 - Estrutura geral de um agente de acoplamento de silano .....	28
Figura 7 – Reação entre o sal de amônio quaternário e o Silano MPS (a) e Modificação da Argila Cloisite® 30B com Silano MPS (b).....	29
Figura 8 - Classificação dos compósitos com relação ao tipo de reforço .....	30
Figura 9 - Estrutura do modificador orgânico da argila Cloisite® 30B.....	36
Figura 10 - Etapa 1: Modificação da argila e preparação de compósitos via <i>casting</i> .....	37
Figura 11 - Etapa 2: Modificação das fibras e preparação de compósitos via RTM .....	38
Figura 12 - Processo de silanização da argila.....	39
Figura 13 - Processo de silanização da fibra de rami.....	44
Figura 14 - Preparação das mantas de fibra de rami .....	45
Figura 15 - Moldagem dos compósitos através da técnica de RTM.....	46
Figura 16 - Layout de cortes dos corpos de prova onde, F1 a F7 – Flexão; I1 a I10 – Impacto; AD1 a AD3 – Absorção de Água; d1 a d3 – Densidade; D1 a D4 – DMA.....	47
Figura 17 - a) Análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR) para o Silano (MPS) e para as argilas tratadas (30M) e não tratadas com silano (30) (4000 – 500 cm <sup>-1</sup> ). b) Banda 1710 cm <sup>-1</sup> nas OMMT e OMMT tratada com silano. c) Banda em 1300 cm <sup>-1</sup> nas OMMT e OMMT tratada com silano.....	49
Figura 18 - Análise de difração de Raio-X (DRX) para as argilas estudadas.....	50
Figura 19 - Análise Termogravimétrica das argilas estudadas (a) 30 (b) 30M .....	52
Figura 20 - Análise de difração de Raio-X (DRX) para as argilas e compósitos estudados.....	55
Figura 21 - Análise Termogravimétrica dos compósitos estudados (a) e Derivada da Análise Termogravimétrica dos compósitos estudados (b).....	56
Figura 22 - Módulo de armazenamento dos compósitos estudados .....	59
Figura 23 – Módulo de perda dos compósitos estudados .....	59
Figura 24 - Tan delta dos compósitos estudados.....	60
Figura 25 - Espectro de FTIR da F e da FM.....	62

Figura 26 - Espectro FTIR entre 1800 - 1500 $\text{cm}^{-1}$ com dados normalizados .....	62
Figura 27 - Espectro FTIR entre 1300 - 600 $\text{cm}^{-1}$ com dados normalizados .....	63
Figura 28 - Análise Termogravimétrica das fibras (a) F e (b) FM estudadas.....	64
Figura 29 - Absorção d'água dos compósitos estudados .....	66
Figura 30 - Densidade dos compósitos .....	67
Figura 31 - Análise termogravimétricas dos compósitos (a) RPF, (b) RPM, (c) RP30F, (d) RP30FM, (e) RP30MF e (f) RP30MFM estudados .....	70
Figura 32 - Módulo de Armazenamento (a), Módulo de Perda (b) e tan delta (c) dos compósitos estudados.....	72
Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura das seções transversais da fratura de impacto das amostras RP30 (a) e RP30M (b), com ampliação de 1000 vezes e espectroscopia por energia dispersiva das amostra RP30 (c) e RP30M (d).....	74
Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura das seções transversais da fratura de impacto das amostras RPF (a), RPFM (c) e RP30F (e) com ampliação de 250 vezes e de 1000 vezes das amostras RPF (b), RPFM (d) e RP30F (f).....	76
Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura das seções transversais da fratura de impacto das amostras RP30FM (g), RP30MF (i) e RP30MFM (j) com ampliação de 250 vezes e de 1000 vezes das amostras RP30FM (h), RP30MF (j) e RP30MFM (m) .....	77

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Relação de algumas empresas automotivas que utilizam fibras naturais, os tipos de fibras e aplicações .....	24
Quadro 2 - Classificação dos argilominerais .....	26
Quadro 3 - Estudos sobre compósitos híbridos de matriz poliéster .....	33

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações para a resina poliéster .....	35
Tabela 2 - Materiais e siglas utilizadas na apresentação do trabalho .....	40
Tabela 3 - Compósitos e siglas utilizadas na apresentação do trabalho .....	40
Tabela 4 - Siglas utilizadas para as fibras na apresentação do trabalho .....	45
Tabela 5 - Compósitos e siglas utilizadas na apresentação do trabalho .....	46
Tabela 6 - Dados de análise de densidade, tempo de gel (T <sub>gel</sub> ), temperatura de pico (T <sub>pico</sub> ) e viscosidade .....	54
Tabela 7 - Dados de absorção de água em % após 24h, 168h e 1080h dos compósitos estudados.....	55
Tabela 8 - Dados de análise de resistência ao Impacto Izod e Flexão dos compósitos estudados.....	58
Tabela 9 - Coeficiente C, temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) e altura do pico de tan delta .....	61
Tabela 10 - Temperaturas em T <sub>10%</sub> e T <sub>50%</sub> , T <sub>pico</sub> e massa residual das fibras estudadas.....	65
Tabela 11 - Dados de análise de resistência ao Impacto Izod e Flexão dos compósitos híbridos estudados .....	68
Tabela 12 - Temperaturas em T <sub>10%</sub> e T <sub>50%</sub> dos compósitos estudados.....	70
Tabela 13 - Temperaturas de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) dos compósitos estudados .....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS

- CRFN – Compósitos Reforçados com Fibra Natural
- DMA – Análise Dinâmico-Mecânica
- DRX - Difração de raios-X
- FT-IR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
- MMT – Argila Montmorilonita
- MPS – Silano Metacril
- OMMT – Argila Montmorilonita Organicamente Modificada
- RTM – Moldagem por Transferência de Resina
- TGA – Análise Termogravimétrica
- UPE – Resina de Poliéster Insaturado
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	15
1.1 OBJETIVOS.....	17
1.1.1 Objetivo geral .....	17
1.1.2 Objetivos específicos.....	17
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	18
2.1 MATRIZ POLIMÉRICA TERMORRÍGIDA .....	18
2.2 RESINA POLIÉSTER.....	19
2.3 FIBRAS NATURAIS .....	21
2.4 RAMI .....	24
2.5 MONTMORILONITA .....	26
2.6 SILANIZAÇÃO.....	28
2.7 COMPÓSITOS .....	29
2.8 COMPÓSITOS MULTI-ESCALA .....	32
2.9 COMPÓSITOS EM APLICAÇÕES AUTOMOTIVAS .....	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 MATERIAIS .....	35
3.2 METODOLOGIA.....	36
3.2.1 ETAPA 1.....	38
3.2.1.1 FUNCIONALIZAÇÃO DA ARGILA .....	38
3.2.1.2 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	40
3.2.1.3 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS .....	41
3.2.1.3.1 ARGILA .....	41
3.2.1.3.2 RESINA .....	41
3.2.1.3.3 COMPÓSITOS .....	42
3.2.1.3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	44
3.2.2 ETAPA 2.....	44
3.2.2.1 PREPARAÇÃO E SILANIZAÇÃO DAS FIBRAS DE RAMI .....	44
3.2.2.2 PREPARAÇÃO DAS MANTAS E MOLDAGEM DOS COMPÓSITOS MULTI-ESCALA .....	45
3.2.2.3 OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS .....	46
3.2.2.4 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS MULTI-ESCALA .....	47

3.2.2.4.1 FIBRAS .....	47
3.2.2.4.2 COMPÓSITOS E COMPÓSITOS MULTI-ESCALA.....	47
3.2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	48
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS .....	49
4.1 ETAPA 1.....	49
4.1.1 CARACTERIZAÇÃO ARGILAS .....	49
4.1.1.1 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	49
4.1.1.2 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX).....	50
4.1.1.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	51
4.1.2 CARACTERIZAÇÃO RESINA E COMPÓSITOS.....	53
4.1.2.1 VISCOSIDADE, TEMPO DE GEL, TEMPERATURA DE PICO, DENSIDADE E ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	53
4.1.2.2 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX).....	55
4.1.2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	56
4.1.2.4 ANÁLISE DE FLEXÃO E IMPACTO.....	57
4.1.2.5 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA) .....	58
4.2 ETAPA 2.....	61
4.2.1 MODIFICAÇÃO DAS FIBRAS .....	61
4.2.1.1 ANÁLISE DE FTIR .....	61
4.2.1.2 TGA DAS FIBRAS.....	63
4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS MULTI-ESCALA .....	65
4.2.2.1 ABSORÇÃO D'ÁGUA E DENSIDADE DOS COMPÓSITOS MULTI- ESCALA .....	65
4.2.2.2 IMPACTO IZOD E FLEXÃO DOS COMPÓSITOS MULTI-ESCALA .....	68
4.2.2.3 TGA DOS COMPÓSITOS MULTI-ESCALA .....	69
4.2.2.4 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA) DOS COMPÓSITOS MULTI- ESCALA.....	71
4.2.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	73
5 CONCLUSÕES .....	78
5.1 CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO .....	79
5.2 POSSIBILIDADES DE TRABALHOS FUTUROS.....	80
REFERÊNCIAS.....	81

## 1 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 cargas para que se obtenham propriedades específicas para as mais diversas aplicações. Um dos materiais que mais têm chamado a atenção dos pesquisadores nesta área são as fibras naturais pois possuem potencial como agente de reforço aumentando diversas das propriedades físicas dos polímeros (VENKATARAJAN S. et al., 2021).

As resinas de poliéster insaturado correspondem atualmente em 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 (DAKHAL; ISMAIL, 2019). Os processamentos para fabricação de compósitos termorrígidos com reforço de fibra natural mais utilizados são as técnicas de *hand layup*, transferência de resina (RTM) e *casting* (NEVES et al., 2020). A técnica de RTM, por possibilitar a confecção de peças grandes e complexas, é amplamente utilizada na produção de componentes aplicados na indústria automotiva. Nesta técnica, a resina é injetada utilizando pressão em um molde fechado que contém o reforço fibroso (ZANG et al., 2008).

A fibra de rami da espécie *Urticaceae* é produzida no Brasil nas regiões de Espírito Santo, Santa Catarina e Rio Grande do Sul e, apesar do cultivo desta fibra ter decrescido nos últimos anos, a sua utilização em materiais que explorem o seu potencial pode trazer uma nova perspectiva sobre o seu cultivo. (FERRAZ et al., 2020) Pesquisas recentes utilizando a fibra de rami como reforço em compósitos poliméricos demonstraram um aumento significativo da resistência ao impacto (SANTHI; SRINIVAS; KUMAR, 2021) melhor eficiência mecânica e rigidez (HAMDAN, 2021).

Estudos sobre o desenvolvimento de compósitos utilizando resina poliéster reforçado com fibra de rami tecido apresentaram um desempenho mecânico superior de resistência à tração (CHU et al., 2018). Como a limitação dos materiais compósitos reforçados com fibra natural está relacionado apenas à melhora das propriedades mecânicas, caso exista a necessidade de desenvolvimento de um material com outros

requisitos como resistência térmica, inflamabilidade, resistência química, entre outras, indica-se a incorporação de um nano material (HA et al., 2008).

Pesquisas como as de Anbusar et al. (2019), Azeez et al. (2013) e Chowdary et al. (2022) sobre 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, é adequada para utilização como um material de reforço de polímeros (HA et al., 2008).

As propriedades e estrutura dos nanocompósitos polímero/argila podem ser afetadas devido à concentração de argila e pela rota de fabricação do nanocompósito. Estudos demonstraram que pequenas quantidades de argila (menor que 5% em massa) são as que apresentaram maior efeito de reforço (BORDES; POLLET; AVÉROUS, 2009). A inclusão de nano argila em compósitos proporciona uma melhora nas propriedades de impacto, flexão e tração (CHEE et al., 2021), além de melhorar a densidade 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; NEOH, 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, o estudo de Xie et al. (2010) apresenta 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; PALANIKUMAR; RAMULU, 2019), inflamabilidade e estabilidade termo oxidativa (CHEE et al., 2020b), demonstram que há um crescente interesse nas propriedades destes materiais. Além disso, trabalhos desenvolvidos adicionando nano argila em compósitos poliéster com a adição de fibra natural, demonstraram que ocorre uma diminuição da difusividade e

um aumento da capacidade térmica do compósito preparado (GUDAPATI; CHIDAMBARANATHAN; PRASAD, 2020).

Estudos sobre fibras naturais para aplicações na indústria automotiva tem evoluído constantemente. Por apresentarem boa flexibilidade, resistência, dureza e elasticidade, a produção de compósitos reforçados com fibras naturais mostram-se uma alternativa viável, podendo substituir partes metálicas desnecessárias, fazendo com que ocorra uma redução de peso do veículo devido sua baixa densidade e, conseqüentemente, aumentando o desempenho do veículo. Devido ao impulso global para a diminuição das emissões de carbono até 2050, os compósitos reforçados com fibra natural desempenham um papel crucial para a produção de veículos elétricos. (DUA et al., 2023)

## **1.1 Objetivos**

### ***1.1.1 Objetivo geral***

Desenvolver compósitos multi-escala moldados por transferência de resina, para a utilização em painéis automotivos, utilizando como reforço fibras de rami e argila montmorilonita Cloisite® 30B modificadas com silano MPS e analisar as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos obtidos.

### ***1.1.2 Objetivos específicos***

- Avaliar a modificação da argila Cloisite® 30B com o silano MPS por meio das análises de Transformada de Fourier (FT-IR), Difração de raio-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA);

- Analisar a influência da argila na viscosidade e no processo de reticulação da resina, e o impacto nas propriedades mecânicas, térmicas e dinâmico-mecânicas nos compósitos obtidos;

- Avaliar a modificação da fibra de rami com o silano MPS por meio das análises de FTIR e TGA;

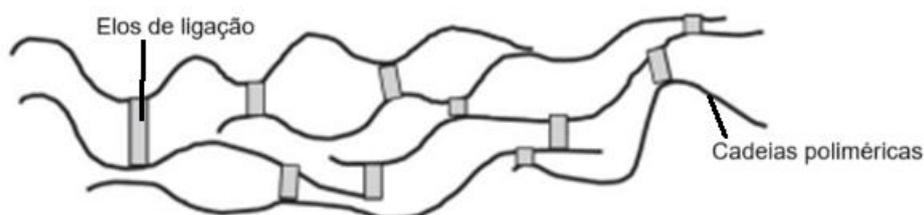
- Analisar a influência da fibra nas propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e mecânicas nos compósitos multi-escala obtidos;
- Avaliar o efeito sinérgico da modificação da argila Cloisite® 30B e da fibra de rami nos compósitos multi-escala;

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Matriz Polimérica Termorrígida

As resinas termorrígidas, antes da reticulação, são macromoléculas independentes. Mas em seu estado final, após a adição do iniciador, ou endurecedor, possuem estrutura 3D obtida através da reticulação química, ou seja, são caracterizados por uma rede tridimensional de ligações covalentes, que é formada durante o processo de cura. Os elos criados entre as cadeias limitam suas possibilidades de deslocamento relativo e sua mobilidade trazendo algumas vantagens, como infusibilidade e simplicidade das ferramentas para processamento, e algumas desvantagens, como a liberação de gases e difícil monitoramento da reação de reticulação (BIRON et al., 2018).

Figura 1 - Termorrígido após reticulação



Fonte: adaptado de Biron (2018, p. 14)

Essa estrutura tridimensional confere aos polímeros termorrígidos propriedades únicas como resistência mecânica, térmica, química, boa rigidez e boa impermeabilidade. Desta forma, podem ser utilizados em uma variedade de aplicações como construção civil, eletrônica, aeroespacial, automotiva, entre outras. A resistência mecânica, a resistência térmica e a resistência química são as propriedades mais importantes dos polímeros termorrígidos. Um dos principais parâmetros dos polímeros termorrígidos são sua temperatura de cura, que é a

temperatura na qual as ligações covalentes entre os monômeros são formadas. A temperatura de cura deve ser selecionada de forma a garantir a formação de uma rede tridimensional de ligações covalentes, o que confere aos polímeros termorrígidos as propriedades desejadas (ANSARI et al., 2022).

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). Além disso, possuem alta resistência química, baixa densidade, boa resistência as intempéries e custo baixo. Possuindo propriedades mecânicas praticáveis mesmo após a adição de fibras e cargas (STUCK et al., 2020).

## **2.2 Resina Poliéster**

Os poliésteres insaturados são polímeros lineares obtidos pela policondensação de ácidos/anidridos insaturados e saturados com dióis ou óxidos. Esses polímeros têm uma cor amarela clara e um baixo grau de polimerização. Eles podem ser líquidos viscosos ou sólidos frágeis, dependendo da sua composição química e do seu peso molecular (1200–3000 g.mol<sup>-1</sup>). A presença de insaturações nas cadeias poliméricas permite que eles reajam com monômeros vinílicos na presença de iniciadores capazes de gerar radicais livres, formando assim uma rede tridimensional. As misturas de poliésteres insaturados e monômeros vinílicos (diluente reativos) são chamadas de resinas de poliéster insaturado (UPE).

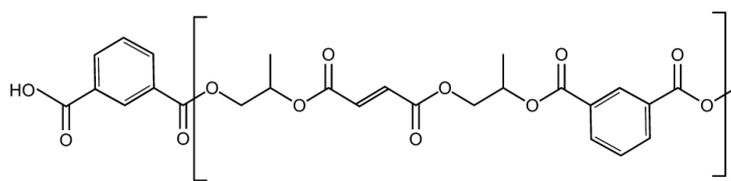
Uma das resinas termorrígidas mais utilizadas no mundo são as resinas de poliéster, que se destacam pela sua versatilidade e baixo custo. Essas resinas começaram a ser comercializadas em 1941 e, desde então, têm sido empregadas em diversos setores industriais. As resinas de laminação UPE que surgiram no mercado em 1946, são o tipo mais comum de resina de poliéster em compósitos poliméricos no início do século XXI. Essas resinas podem ser moldadas em uma ampla faixa de temperatura e curadas à temperatura ambiente e sob condições atmosféricas, o que facilita a fabricação de grandes estruturas, como cascos de barcos, carrocerias de automóveis, radomes de aeronaves, tanques de armazenamento, entre outras

aplicações. A construção civil é o maior consumidor dessas resinas, seguido pelo transporte (VARMA, 2018).

No Brasil, a primeira fábrica de resina poliéster começou a operar nos anos 1954, sendo a Química Industrial do Brasil (QIB), fundada em 1952, a primeira empresa a produzir resina poliéster no país. A QIB foi seguida por outras empresas, como a Rhodia, a BASF e a Monsanto. A produção de resina poliéster no Brasil cresceu rapidamente na década de 1960 e 1970. Isso ocorreu devido ao aumento da demanda por produtos plásticos no país. Na década de 1980, a produção de resina poliéster no Brasil começou a diminuir, devido à crise econômica que o país enfrentou. Na década de 1990, a produção de resina poliéster no Brasil começou a crescer novamente. Isso ocorreu devido à recuperação da economia brasileira e ao aumento da demanda por produtos plásticos. Atualmente, o Brasil é um dos principais produtores de resina poliéster do mundo (ALMACO, 2020).

Um dos tipos mais utilizados de UPE são as resinas ortoftálicas, ou seja, baseadas em ácido ortoftálico, anidrido maleico, anidrido ftálico, ácido fumárico e glicóis. O anidrido ftálico é relativamente barato e fornece rigidez à cadeia principal, no entanto, possuem resistência química e térmica limitadas (ATHAWALE; PANDIT, 2019). As UPE são polimerizadas pela técnica de polimerização via radical livre, onde uma quantidade adequada de iniciador de é adicionada na UPE. O iniciador dissocia-se para formar radicais e então inicia a polimerização de radicais livres da UPE. Geralmente, o monômero de estireno é copolimerizado com a ligação dupla insaturada da UPE, influenciando no comprimento e da reticulação da cadeia (DEVARAJU; ALAGAR, 2019). Na Figura 2 é demonstrada a estrutura química idealizada de um poliéster típico.

Figura 2 – Estrutura química idealizada de um poliéster



Fonte: adaptado de Loos (2015, p. 54) (2019, p. 48)

O processo de cura é influenciado por diversos fatores como a escolha do iniciador, utilização de aceleradores ou inibidores, temperatura, proporção de componentes e utilização de enchimentos. Estudos reológicos indicam que diferentes cargas aumentam o tempo de cura pois atrasam a gelificação macro, através do impedimento do fechamento dos micros géis, aumentando desta forma, a fase de transição. Já partículas de nano argila quando utilizadas como carga não afetam a formação das redes estruturais pois atuam como copromotoras na reação de copolimerização, reduzindo o tempo de gelificação da resina (FARSANE, 2022).

As UPEs são amplamente utilizadas na fabricação de compósitos por apresentar boa durabilidade e resistência mecânica, mas por apresentarem baixa resistência ao impacto e fragilidade, comumente são realizadas adições de carga ou modificações na resina (UZOMA et al., 2023). Para melhorar as propriedades da UPE estudos indicam a utilização de fibras naturais como reforço para melhorar as propriedades mecânicas (MEKONEN et al., 2023) e de nano-reforços como carga, este último ainda enfrenta grande resistência para utilização na indústria devido a agregação indesejada das cargas na matriz polimérica e pelo alto custo de utilização (SHOAIB et al., 2023).

### **2.3 Fibras Naturais**

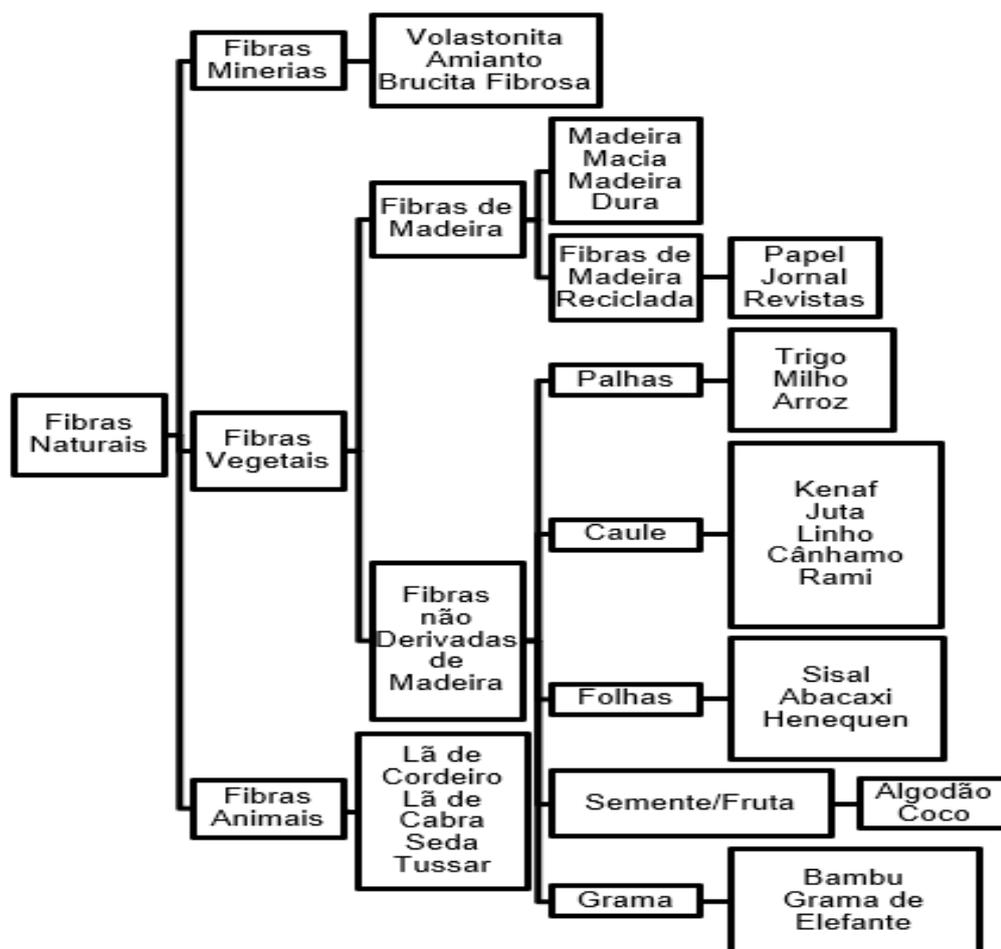
O avanço rápido na área de pesquisa e tecnologia desencadeia uma crescente busca por materiais de fontes renováveis e de menor custo que substituam os materiais empregados atualmente. Os polímeros sintéticos têm sido reforçados com cargas para que se obtenham propriedades específicas para as mais diversas aplicações (VENKATARAJAN, 2021).

Devido à crescente demanda por materiais leves os compósitos reforçados com fibras naturais (CRFN) têm motivado um crescente interesse como alternativa para os compósitos reforçados com fibras sintéticas. Quando comparado com a fibra de vidro, as fibras naturais apresentam vantagens como biodegradabilidade, maior disponibilidade, menor densidade, além de menores danos abrasivos aos equipamentos e maior segurança à saúde dos trabalhadores (LI, 2020).

De um modo geral, as fibras naturais são classificadas em três tipos: fibras minerais, fibras animais e fibras vegetais. A Figura 3 apresenta a classificação

detalhada das fibras naturais utilizadas em biocompósitos, geopolímeros e compósitos. Essas fibras agem como meio de transmissão para transportar a tensão sofrida pelas matrizes poliméricas (JAGADEESH et al., 2021).

Figura 3 - **Classificação detalhada das fibras naturais utilizadas em biocompósitos, geopolímeros e compósitos**



Fonte: adaptado de Jagadeesh e colaboradores (2021, p. 6242)

As fibras naturais, diferentemente das fibras sintéticas, são feitas de celulose, lignina, pectina, hemicelulose e cera. A quantidade de cera e pectina geralmente são menores do que os outros componentes. Além disso, a quantidade dos outros componentes também variam dependendo da idade e da espécie da planta, podendo também ser diferente em partes diferentes da mesma planta. Desta forma, apesar de terem estruturas semelhantes, diferentes componentes das fibras naturais variam amplamente de função e tipos (OUARHIM et al., 2019).

As fibras naturais apresentam propriedades mecânicas que variam conforme sua constituição química e seu estado superficial, além de outros fatores como grau de cristalinidade, fração amorfa, morfologia e regularidade estrutural. Um desafio importante no uso das fibras naturais, especialmente as de origem vegetal, é o controle da absorção de umidade em função da sua composição química. Além disso, existe o obstáculo da adesão interfacial da matriz do polímero hidrofóbico e o reforço da fibra natural hidrofílica, geralmente ocasionada pela fraca compatibilidade promovida pela alta absorção de umidade do material da fibra e por defeitos na superfície (UYANIK et al., 2023).

Estudos sobre tratamentos químicos superficiais realizados nas fibras naturais tem demonstrado um aumento na adesão interfacial da fibra com a matriz, aumento do módulo de armazenamento, além de também influenciarem na rigidez e na condutividade e estabilidade térmica dos CRFN (NETO et al., 2018).

Um dos tratamentos químicos investigados atualmente é a silanização. O silano é utilizado como agente de acoplamento no material compósito, estabilizando a ligação entre a matriz e o reforço. Com a presença da umidade, são formados os silanóis através do grupo alcoxi hidrolisável. Esses silanóis reagem com os grupos hidroxila da celulose presentes na interface da fibra, formando ligações covalentes estáveis com a membrana celular da superfície da fibra. Assim, ao reagir com as cadeias de hidrocarbonetos, os silanos reduzem a tensão das fibras ocasionado pelo inchaço, criando uma rede reticulada com as ligações realizadas entre a fibra e a matriz (MUKESH et al., 2019).

Ravindran et al. (2022) realizaram o tratamento de silanização da juta em compósitos de vinil éster, demonstrando que ocorreu um aumento da compatibilidade entre a fibra e a matriz, além de promover um aumento da resistência à tração e à flexão, quando comparados com os compósitos preparados com fibras não tratadas. Resultados semelhantes já haviam sido encontrados por Shih et al. (2014), em um estudo sobre a silanização de fibras de folhas de abacaxi e fibras recicladas de palitos descartáveis em matrizes poliméricas diferentes e, nos estudos de Lu et al. (2013), que estudaram a silanização de compósitos de cânhamo e polietileno de alta densidade.

Estudos realizados sobre a avaliação do ciclo de vida (técnica para avaliar os aspectos ambientais e impactos ambientais potenciais associados a um produto) dos

CRFN confirmaram que eles são superiores ambientalmente quando comparados com os compósitos reforçados com fibras de vidro (JOSHI et al., 2004). Relatórios de projeção de mercado indicam que entre 2023 e 2028 o mercado geral de CRFN deve crescer a uma taxa de 5,3%, sendo avaliado em 2023 em US\$ 328 milhões, podendo chegar em 2028 ao valor de US\$ 424 milhões, impulsionados principalmente pela utilização de fibras naturais na indústria da construção civil e automotiva (MARKETS AND MARKETS, 2023). No Quadro 1 são apresentados a relação de algumas empresas automotivas que utilizam compósitos de fibras naturais na fabricação de seus veículos.

Quadro 1 - Relação de algumas empresas automotivas que utilizam fibras naturais, os tipos de fibras e aplicações

<b>Automóvel</b>	<b>Fibras Naturais</b>	<b>Aplicações</b>
Fiat	Bambu	Painéis e portas
Ford	Kenaf, cânhamo casca de arroz, palha de trigo	Bandejas de piso, painéis de porta, pilares B, forros de porta-malas, suportes de fiação, armazenamento, grades dianteiras
GM	Linho, cânhamo, kenaf	Encostos dos bancos, painéis internos das portas, piso do porta-malas
Volkswagen	Linho, sisal	Painéis das portas, encostos dos bancos, painéis de acabamento da tampa do porta-malas, forros do porta-malas

Fonte: adaptado de Li e colaboradores (2020, p. 13)

## 2.4 Rami

Dentre as fibras vegetais, a fibra de rami quando utilizada em CRFN tem demonstrado um excelente desempenho quando comparado as demais fibras naturais, destacando-se principalmente por suas propriedades mecânicas (KORONIS et al., 2019). A fibra de rami da espécie *Urticaceae* é cultivada no Brasil, principalmente no Espírito Santo, em Santa Catarina e no Rio Grande do Sul. Embora o cultivo dessa fibra tenha diminuído nos últimos anos, seu uso em materiais que maximizem seu potencial pode renovar o interesse por seu cultivo (FERRAZ et al, 2020).

O rami é uma planta herbácea que pertence à família das urtigas, cresce entre 1 e 2,5 metros de altura, podendo ser colhida entre 3 e 6 vezes por ano, sendo que um pé dura entre 7-20 anos. Sua composição química (em peso) é de 70-83% de celulose e 5-12,7% de hemicelulose. Com densidade de 1 - 1,55 g.cm<sup>-3</sup>, possuindo um tamanho de fibra médio entre 900–1200 mm e absorção de umidade de 11,8% (RAMESH et al., 2018).

**Figura 4** - Planta de Rami *Boehmeria nivea*



Fonte: PLANTNET (2023)

A fibra de rami possui boa resistência mecânica, apresenta módulo de elasticidade de 61-428 GPa, resistência a tração de 400-938 MPa e alongamento de 1,2% a 3,8% (SINGH et al., 2019). Pesquisa recente de Santhi et al. (2021), demonstraram que compósitos poliméricos reforçados com fibra de rami apresentaram um aumento significativo da resistência de impacto. Além disso, estudos de Handam et al. (2021) demonstraram que compósitos com fibra de rami apresentam uma melhor eficiência mecânica e melhor rigidez.

O tamanho das fibras desempenha um papel crucial na otimização das propriedades mecânicas dos compósitos, desta forma, a escolha do tamanho adequado pode produzir um desempenho superior em aplicações estruturais de pequeno porte (GOPALAN et al., 2019). Estudos de Romanzini et al. (2012) em

compósitos de poliéster moldados com a técnica de RTM, destaca que fibras de rami de 45 mm apresentam melhores resultados em resistência à flexão, atribuída a melhor homogeneização e distribuição das fibras no molde.

## 2.5 Montmorilonita

Desde os tempos mais remotos os minerais argilosos beneficiam a civilização humana, sendo antigamente utilizado como uma importante forma de material para a confecção de uma variedade de produtos e, mais atualmente, utilizado como enchimento ou aditivo em polímeros para confecção de compósitos. Os argilominerais são agrupados em quatro tipos, conforme dados apresentados no Quadro 2, que variam, principalmente, na estrutura das camadas (UDDIN, 2018).

Quadro 2 - Classificação dos argilominerais

Grupo	Minerais	Fórmula Geral	Observações
Caulinita	Caulinita, dickita, nacrita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Os membros são polimorfos (compostos da mesma fórmula, mas diferentes estruturas)
Esmeectita	Montmorilonita, pirofilita, talco, vermiculita, sauconita, saponita, nontronita	$(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot XH_2O$	“X” indica nível variável de água no tipo de mineral.
Ilita	Ilita	$(K,H)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot XH_2O$	“X” indica nível variável de água no tipo de mineral

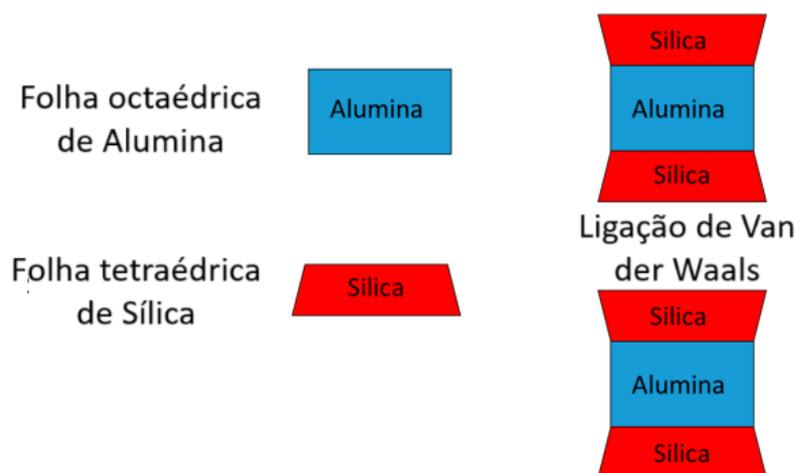
Fonte: adaptado de Uddin (2018, p. 5)

Por apresentar uma alta razão de aspecto e estrutura em camadas, a montmorilonita (OMMT) é muito utilizada como reforço para compósitos poliméricos uma vez que suas propriedades únicas proporcionam melhorias significativas nas propriedades mecânicas (HANAN et al., 2022) e térmicas (TANG et al., 2022) dos compósitos.

A OMMT possui uma estrutura em camadas 2:1, conforme demonstrado na Figura 5, composta por duas camadas tetraédricas de sílica ( $SiO_4$ ) e uma camada

octaédrica de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Essa configuração proporciona uma estrutura lamelar, que cristaliza em lâminas com espessura nanométrica e com comprimento de superfície que pode atingir tamanhos micrométricos, conferindo a OMMT uma alta razão de superfície (CACCAMO et al., 2020).

Figura 5 - Estrutura em camadas da argila Montmorilonita



Fonte: adaptado de Caccamo e colaboradores (2020, p. 2)

Um dos maiores desafios enfrentados para a produção de compósitos poliméricos com argilas é a sua dispersão uniforme nas matrizes. Um dos métodos mais utilizados para melhorar a dispersão é a modificação das camadas de argila através da troca com íons de alquilamônio. Ao serem intercalados nas camadas, eles aumentam o espaço interlamelar, facilitando a esfoliação e a estabilização da estrutura da argila (RAMADAN et al., 2010).

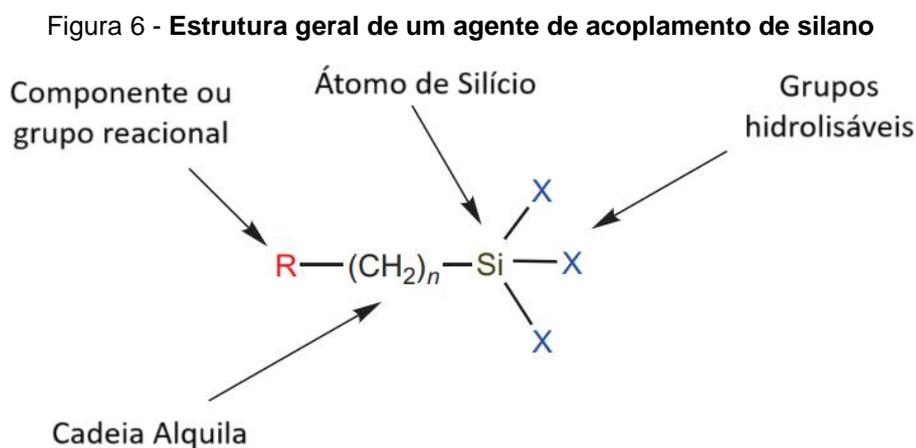
Atualmente são comercializadas algumas argilas já modificadas como a Cloisite® 30B, que é uma MMT natural organicamente modificada com um sal do amônio quaternário. Estudos tem demonstrado que surfactantes com uma cauda alquílica longa apresentam melhor esfoliação das lamelas de argila (WU et al., 2019).

Pavlacky et al. (2012) observam que a utilização de pequenas quantidades de argila (1-2% em massa) em compósitos poliméricos pode aumentar a temperatura de degradação e módulo de armazenamento, enquanto concentrações maiores (5-10% em massa) acarretam redução dessas propriedades. Estes dados também corroboram com os resultados encontrados anteriormente por Bordes et al. (2009),

que mostraram que um maior efeito de reforço é em concentrações menores que 5% (em massa) devido a esfoliação da argila e, estudos de Mcadam et al. (2008) que apontam que concentrações de 1-4% (em massa) de argila promovem a esfoliação da argila na matriz polimérica enquanto a concentração de 5% promoveu sua intercalação.

## 2.6 Silanização

Os silanos são moléculas à base de silício, monoméricas, e que contém quatro constituintes. Quando a molécula possui pelo menos um átomo de carbono ligado, são chamados de organossilanos. Para fins de silanização, os organossilanos mais úteis são aqueles que além de possuírem um ou mais grupos reativos de silanos. Conforme mostrado na Figura 6, a estrutura geral de um agente de acoplamento de silano funcional possui uma extremidade orgânica que termina em um componente reacional ou grupo funcional ativo, enquanto a outra parte é formada por grupos reativos de silanos ligados diretamente ao átomo de silício (HERMANSON et al., 2013).



Fonte: adaptado de Hermanson e colaboradores (2013, p. 535)

A silanização é um processo de tratamento de superfícies comumente utilizado em fibras naturais, que visa melhorar a adesão entre a fibra e a matriz através da formação de uma estrutura de Si-O-Si, que aumenta a interação entre a fibras e a matriz polimérica. Essa melhoria na adesão proporciona um aperfeiçoamento no desempenho mecânico dos compósitos através da transferência de cargas entre os componentes (HAN et al., 2022). Sever et al. (2010) mostrou que o tratamento de juta

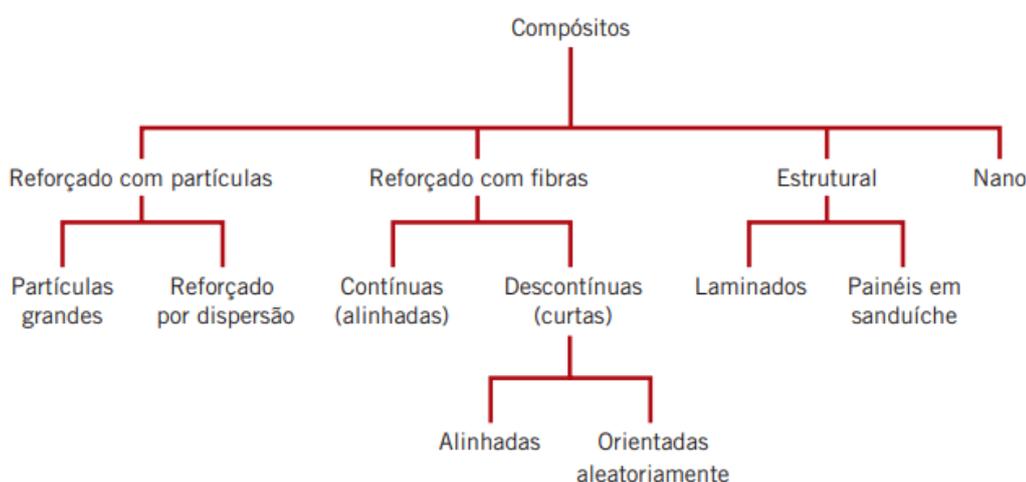


substância e a disposição destes componentes acarretam a uma infinidade de características distintas para os compósitos que superam as dos materiais constituintes (BHONG et al., 2023).

Um compósito de matriz polimérica é um material formado pela combinação de uma matriz polimérica (termoplástica, termorrígida ou elastomérica) com um reforço (fibras, partículas ou lâminas) de natureza diferente, visando obter propriedades superiores às dos materiais isolados. Os compósitos de matriz polimérica são amplamente utilizados em diversas aplicações, como aeroespacial, automotiva, construção civil, esportiva, biomédica, entre outras, devido às suas vantagens como baixo peso específico, alta resistência mecânica e química, facilidade de processamento e conformação, e possibilidade de obter materiais sob medida para cada necessidade (PEREIRA, 2017).

As propriedades dos compósitos de matriz polimérica dependem de vários fatores, como o tipo, a forma, a orientação, a distribuição e a fração volumétrica do reforço, bem como da interação entre o reforço e a matriz na interface. O reforço é responsável por suportar as cargas aplicadas ao compósito e conferir rigidez e resistência ao material, enquanto a matriz é responsável por transferir as cargas ao reforço e protegê-lo de agentes externos. A interface é a região de contato entre o reforço e a matriz, que determina o grau de adesão entre as fases e a eficiência da transferência de carga (RAMOS, 2006). Na Figura 8 é demonstrado a classificação dos compósitos com relação ao tipo de reforço utilizado.

Figura 8 - **Classificação dos compósitos com relação ao tipo de reforço**



Fonte: adaptado de Calister (2016)

O reforço dos compósitos com partículas se dá com o intuito de aumentar a resistência mecânica, a dureza, a tenacidade, a resistência ao desgaste e a estabilidade térmica da matriz. As partículas podem ser grandes ou pequenas, dependendo do tamanho e da distribuição na matriz. Já o reforço dos compósitos com fibras tem o objetivo de aumentar a rigidez e a resistência do material. Os parâmetros que expressam essas características são a resistência específica e o módulo específico, definidos como as razões entre o limite de resistência à tração e a massa específica e entre o módulo de elasticidade e a massa específica, respectivamente (CALLISTER, 2016).

O reforço de compósitos com fibras sofre impacto tanto pela orientação quanto pelo volume de fibra adicionado. O volume de fibras é um fator que afeta diretamente a resistência à tração, mas, apesar de um aumento da fração de fibra acarretar melhora das propriedades mecânicas, ele não aumenta linearmente (JIANG et al., 2022). Estudos de Simonassi et al. (2017) apontam que compósitos de poliéster com reforço de 10% de fibra de rami apresentaram fraturas não totalmente transversais no ensaio de impacto, o que indica que, mesmo em pequena quantidade, a presença das fibras tende a propagar a trinca na interface fibra/matriz. A orientação das fibras é um dos fatores que também influenciam nas propriedades mecânicas dos compósitos. As pesquisas de Sivasubramanian et al. (2020) e Idicula et al. (2005) apontam que a distribuição aleatória das fibras promove uma distribuição mais uniforme das tensões, aumentando a resistência, rigidez e durabilidade do compósito.

Uma das técnicas mais utilizadas na moldagem de compósitos é a técnica de transferência de resina (RTM), onde a resina é injetada, sob pressão, em um molde fechado onde ocorre a polimerização (CAMPOS et al., 2022).

Na indústria automotiva, os compósitos poliméricos são amplamente utilizados para reduzir o peso dos veículos, aumentar a resistência mecânica e a resistência à corrosão, melhorar o desempenho e a eficiência energética, e conferir maior liberdade de design. Alguns exemplos de aplicações dos compósitos poliméricos na indústria automotiva são: peças estruturais, painéis internos e externos, para-choques, spoilers, capôs, portas, tetos, rodas, tanques de combustível, entre outros. A escolha dos compósitos poliméricos depende de vários fatores, como o custo, a disponibilidade, a facilidade de processamento, as propriedades desejadas e as normas ambientais. Os compósitos poliméricos mais comuns na indústria automotiva são os reforçados com

fibras de vidro, carbono ou aramida, e os termoplásticos ou termofixos como matriz (YAN et al., 2025).

## 2.8 Compósitos Multi-escala

Compósitos multi-escala podem ser definidos como materiais compósitos que contêm elementos de reforço em diferentes escalas de comprimento (ou seja, macro, micro e/ou nano). Portanto, em princípio, eles são compósitos híbridos compostos por diferentes tipos de reforços impregnados com um sistema de matriz. São também conhecidos como compósitos hierárquicos. Para aplicações técnicas avançadas, os compósitos multi-escala mais comuns contêm um reforço convencional, como fibra de vidro ou carbono, e um nanorreforço, como nanotubos de carbono (CNTs), nanofibras de carbono (CNFs), nanoargila ou materiais semelhantes. Esses compósitos são geralmente desenvolvidos pela dispersão desses nanomateriais dentro de uma matriz polimérica e, posteriormente, pela impregnação das fibras convencionais com esse sistema de resina nanodispersa. No entanto, outra abordagem testada por muitos pesquisadores consiste em incorporar os nanomateriais diretamente nas fibras antes de incorporar em uma matriz pura. Ou seja, o nanorreforço é combinado com o reforço de fibra em escala micrométrica, seja por dispersão na matriz ou por ancoragem na fibra (Rana et al., 2016; Sayam et al., 2022).

De uma maneira geral, são materiais complexos e heterogêneos que combinam diferentes tipos de fibras e partículas (RIBEIRO FILHO et al., 2023). Blanco et al. (2023) destacam que estes compósitos apresentam um desempenho superior em propriedades mecânicas, térmicas e elétricas em comparação a seus homólogos compósitos não híbridos devido a sinergia entre os componentes em escala nano, micro ou macro presentes no material.

No Quadro 3 são apresentados estudos sobre compósitos de matriz poliéster com diferentes tipos de reforços de fibra natural, cargas de argila e tratamentos químicos encontrados na literatura.

Quadro 3 - Estudos sobre compósitos matriz poliéster

Fibra	Argila	Tratamento	Observações	Referência
Pecíolo da palmeira - palmyra + Fibra de Vidro	Cloisite® 20	Fibras: Alcalino + tricloroetoxisilano (TVS) Argila: Não	A hibridização e modificação química das fibras resultam no melhoramento nas propriedades dos compósitos	(SHANMUGAM <i>et al.</i> , 2023)
Fibra de fruta de Palmyra	MMT Modificada	Fibras: Alcalino + tricloroetoxisilano (TVS) Argila: Não	O tratamento das fibras e a adição de nano argila são cruciais para a otimização das propriedades mecânicas dos compósitos	(IRULLAPPASAM <i>et al.</i> , 2018)
Fibras de juta e fibras de vidro	Argila Modificada	Não houve tratamento	A combinação de fibras naturais e sintéticas aliadas a modificação da matriz com argila, resultam em materiais econômicos e eficientes	(KHALILI <i>et al.</i> , 2022)
Fibra de Roystonea regia	Nano argila	Não houve tratamento	A inclusão de nano argila em compósitos de resina poliéster, melhora significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos com fibra de Roystonea regia	(GUDAPATI <i>et al.</i> , 2019)
Fibra de coco	MMT Modificada	Fibras: Alcalino + tricloroetoxisilano (TVS) Argila: Não	Os resultados sugerem que a combinação a realização do tratamento alcalino e com silano nas fibras melhoram a adesão da fibra e matriz. E que a adição da montmorilonita até 3% em peso, melhora as propriedades mecânicas dos compósitos.	(RAJINI <i>et al.</i> , 2012)

Fibra de Vidro	Cloisite® 20A	Fibras: Não Argila: Silano 3-Aminopropiltriethoxisilano	A adição da argila melhorou a resistência ao fogo dos compósitos e a modificação da argila melhorou sua dispersão na matriz.	(PRIYANI <i>et al.</i> , 2018)
Fibra de Vidro	Cloisite® Na e Cloisite® 30B	Fibras: Não Argilas: Metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propila	A silanização da argila contribui para a redução da taxa de liberação de calor do compósito.	(ROMANZINI <i>et al.</i> , 2015)
Fibra de Sisal + Fibra de Vidro	Nano argila	Não houve tratamento	Compósitos resina poliéster com fibra de sisal e fibra de vidro demonstra um desempenho superior e, a adição de nano argila contribui na adesão e resistência entre os componentes do compósito	(CHOWDARY <i>et al.</i> , 2022)

Fonte: autor (2024)

A busca na literatura demonstrou que existem diversos estudos que exploram a utilização de fibras naturais e argilas em compósitos multi-escala. No entanto, nota-se que na maioria das pesquisas, a modificação química das cargas não é explorada ou é realizada em apenas um dos componentes, apesar dos estudos demonstrarem que ambas as modificações trazem melhorias nas propriedades dos compósitos. Desta forma, percebe-se uma lacuna pouco explorada onde são estudados os efeitos sinérgicos em compósitos que tiveram a fibra e a argila modificadas quimicamente.

## 2.9 Compósitos em aplicações automotivas

No início da indústria automotiva, eram buscados materiais fortes e rígidos para a produção de automóveis, no entanto, com a evolução na pesquisa, descobriu-se que a redução do peso das carrocerias trazia impactos positivos no desempenho dos veículos. A redução do peso proporcionou um aumento impressionante na eficiência

de consumo de combustível e uma menor rigidez da direção ao longo do tempo. (DUA et al., 2023)

Atualmente um dos mercados em maior desenvolvimento é o de fabricação de carros híbridos e elétricos a bateria, desta forma, a busca por compósitos que visam a redução de massa e aumento da autonomia são cada vez maiores. Compósitos poliméricos com reforço de fibra natural são comumente utilizados em painéis de acabamento veicular interno que, apesar de terem uma utilização menos glamurosa, têm substituído os materiais tradicionais reduzindo custos, massa e etapas de produção. (FRIEDRICH & ALMAJID, 2013)

Para a utilização em painéis automotivos, os compósitos devem apresentar boa resistência mecânica, boa qualidade de superfície e leveza (KIM; LEE, 2002). Compósitos reforçados com fibras vegetais, como o rami, são uma alternativa viável como alternativa aos compósitos reforçados com fibras de vidro, pois podem oferecer o mesmo desempenho com um menor peso e fratura não quebradiça (FURTADO et al., 2012).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para o desenvolvimento dos compósitos foi utilizada a resina poliéster ortoftálica LA 80300 da fornecedora Redelease (São Paulo, SP, Brasil). A tabela 1 apresenta as especificações da resina apresentadas pelo boletim técnico:

Tabela 1 - Especificações para a resina poliéster

Variáveis	Unidade	Valores
Viscosidade (25 °C)	cP	250-350
Tempo de Gel (25°C)	Min.	9-13
Pico exotérmico	°C	150-190

Fonte: boletim técnico (2024)

Como iniciador da reação, foi utilizado um peróxido orgânico líquido, o MEKP (peróxido de metil etil cetona), fornecido juntamente com a resina pela Redelease (São Paulo, SP, Brasil), que é conhecido comercialmente como Butanox. Para evitar o contato direto da resina com o molde através da formação de uma película plástica,

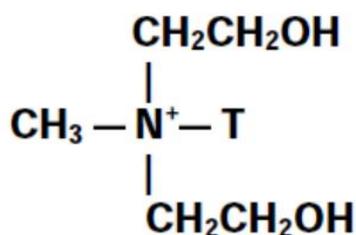
foi utilizado o desmoldante PVA, também adquirido da Redelease (São Paulo, SP, Brasil).

Para processo de silanização da fibra e da argila, foram utilizados o ácido acético glacial PA, fornecido pela empresa Dinâmica Química Contemporânea LTDA (Indaiatuba, SP, Brasil) e o álcool etílico anidro da Simoquímica (Caxias do Sul, RS, Brasil). O silano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propila (MPS) foi adquirido da Sigma-Aldrich Brasil Ltda (Cotia, SP, Brasil), e conforme o seu boletim técnico, possui ponto de ebulição de 190°C, densidade de 1,045 g.cm<sup>-3</sup> e índice de refração n<sub>20/D</sub> 1.431.

As fibras de rami sem pigmentação, com aditivo anti-mofo e em forma de corda, foram adquiridas da empresa Sisalsul Fibras Naturais (São Paulo, SP, Brasil).

A argila montmorilonita Cloisite<sup>®</sup> 30B foi importada da Southern Clay Company Products (Austin, TX, Estados Unidos), possui uma distância basal (d<sub>001</sub>) de 18,5 Å, tamanho de partícula seca (d<sub>50</sub>) <60µm e densidade mássica de 1,98 g.cm<sup>-3</sup> (informações extraídas de seu boletim técnico). É caracterizada como uma montmorilonita natural modificada com o sal de amônio quaternário, cloreto de bis-2-hidroxietil metil estearina, MT2EtOH, onde T é considerado um grupo alquila com aproximadamente 5% C14, 30% C16 e 65% C18.

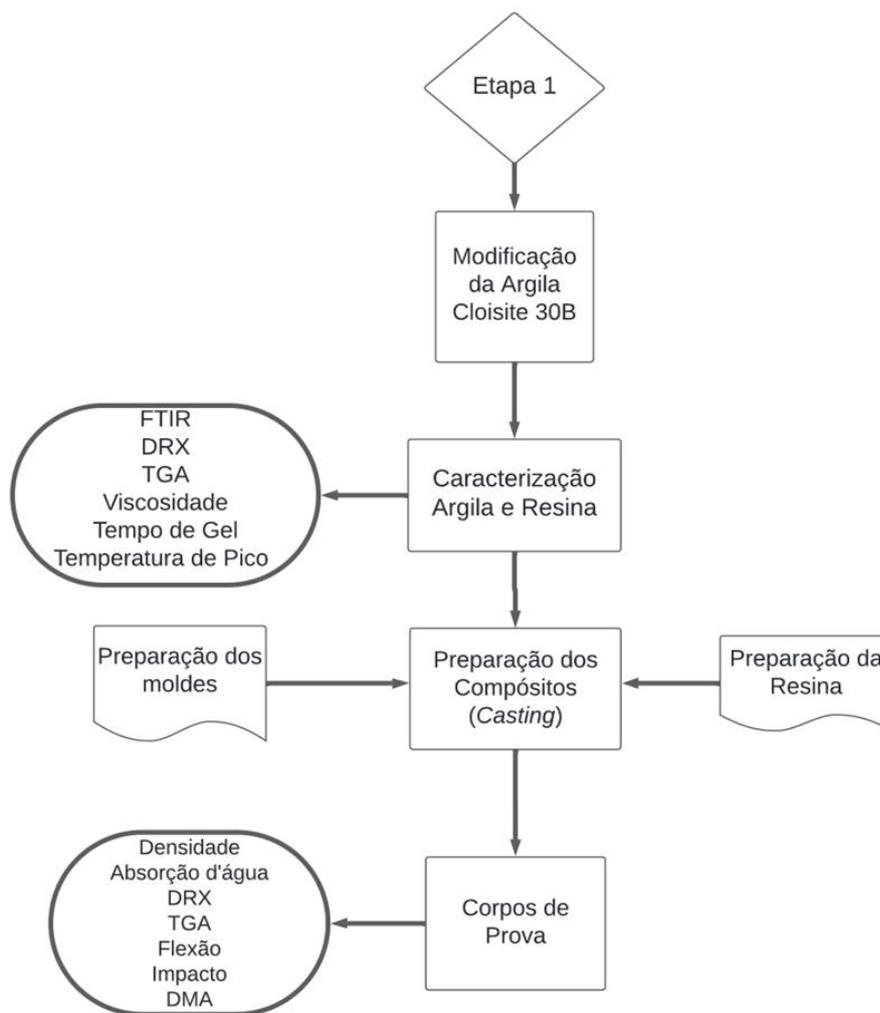
Figura 9 - Estrutura do modificador orgânico da argila Cloisite<sup>®</sup> 30B.



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

### 3.2 Metodologia

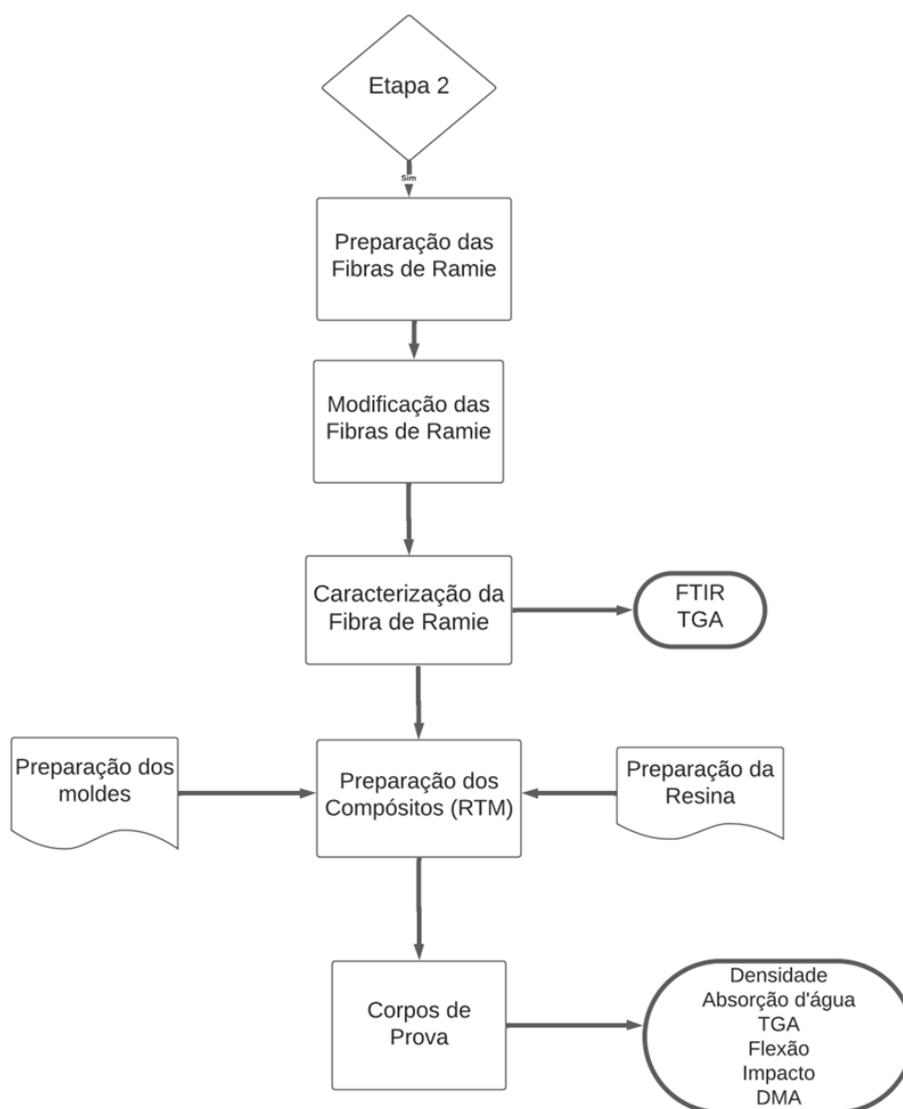
O presente estudo teve sua metodologia dividida em duas etapas, conforme demonstrado nas Figuras 10 e 11. Na primeira etapa foram produzidos, através da técnica de *casting*, compósitos de matriz poliéster com reforço de argila Cloisite<sup>®</sup> 30B e argila Cloisite<sup>®</sup> 30B modificada com MPS. Nesta etapa foi realizada a modificação e caracterização da argila Cloisite<sup>®</sup> e da argila Cloisite<sup>®</sup> 30B modificada com MPS e dos compósitos preparados.

Figura 10 - Etapa 1: Modificação da argila e preparação de compósitos via *casting*

Fonte: autor (2024)

Na segunda etapa foi realizada a preparação, modificação e caracterização da fibra de rami com MPS e a produção, através da técnica de RTM, de compósitos multi-escala com a resina poliéster, fibra de rami e argila Cloisite® 30B.

Figura 11 - Etapa 2: Modificação das fibras e preparação de compósitos via RTM



Fonte: autor (2024)

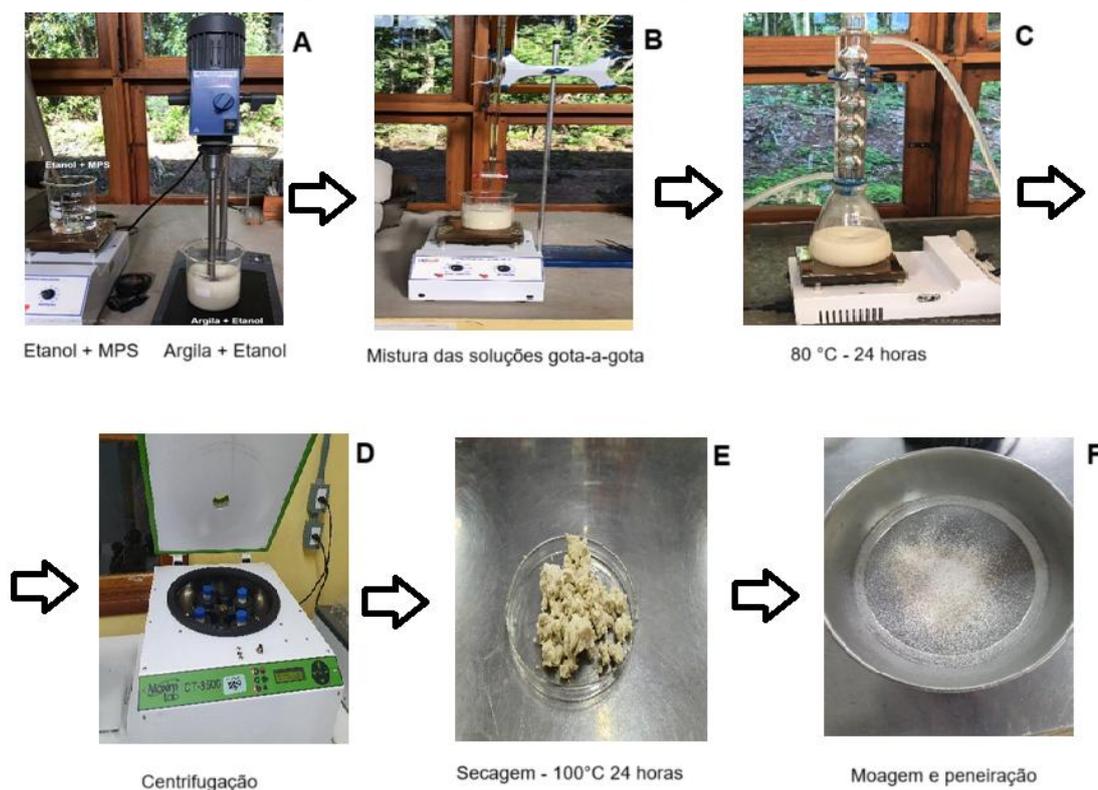
### 3.2.1 Etapa 1

#### 3.2.1.1 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. Finalizado esta etapa, a mistura passou 2 vezes por uma centrífuga, a 3.300 rpm, com rampa de subida de 20 s e rampa de descida de 30 s. Entre as centrifugações foi removido o líquido excedente e as paredes dos frascos limpas com água destilada. 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.

Figura 12 - Processo de silanização da argila



A Tabela 2 apresenta os materiais e siglas utilizadas no trabalho.

Tabela 2 - **Materiais e siglas utilizadas na apresentação do trabalho**

<b>Material</b>	<b>Sigla</b>
Silano Metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propila	MPS
Argila montmorilonita Cloisite® 30B	30
Argila montmorilonita Cloisite® 30B Modificada com Silano MPS	30M

### 3.2.1.2 Preparação dos Compósitos

A argila foi seca à 100 °C por 1 h para retirada da umidade após, adicionadas à resina poliéster em 3% em massa. A mistura foi homogeneizada com um agitador mecânico por 40 min à ~300 rpm e então, passou por um banho ultrassônico 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. Deixou-se a resina curar por 24 h dentro dos moldes, em temperatura ambiente. Após, os corpos de provas passaram por uma pós cura em estufa de 3 h a 80 °C. A Tabela 3 apresenta os compósitos e siglas utilizadas no trabalho.

Tabela 3 - **Compósitos e siglas utilizadas na apresentação do trabalho**

<b>Compósito</b>	<b>Sigla</b>
Resina Poliéster	RP
Resina Poliéster com adição argila montmorilonita Cloisite® 30B	RP30
Resina Poliéster com adição argila montmorilonita Cloisite® 30B modificada com Silano MPS	RP30M

### 3.2.1.3 Caracterizações dos Compósitos

#### 3.2.1.3.1 Argila

Para a caracterização da argila 30 e 30M foram empregadas as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), equipamento Brucker, modelo MPA, pela técnica de ATR, e os espectros registrados na faixa de região entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 16 varreduras; e técnica de Difração de Raio-X (DRX), no equipamento Rigaku, modelo Miniflex 600, do LabMult Central de Análises, com o modo de análise step, com faixa de varredura de 3-12°, step de 0,02 e tempo de passo de 0,05°.s<sup>-1</sup>. A análise d DRX permitiu o cálculo da distância entre as camadas da argila (d001) de acordo com a Lei de Bragg expressa na Equação (1):

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

Onde  $\eta$  representa a ordem da difração, o  $\lambda$  é comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  o espaçamento interlamelar e  $\theta$  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<sup>-1</sup>, até atingir a temperatura de 800 °C em atmosfera de nitrogênio.

#### 3.2.1.3.2 Resina

Para a caracterização as amostras RP, RP30 e RP30M, 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 onde, em um recipiente de polipropileno, em que 100 g da resina foram misturadas, durante 3 min, com 1,2 g (1,2% em massa) do iniciador com o auxílio de um bastão de vidro. A temperatura foi medida com um termômetro de infravermelho (X ZHANG ELETRONICOS, modelo GM400) e o tempo com a utilização de um cronômetro. 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 o atingimento máximo da temperatura para determinação do pico de temperatura da resina.

### 3.2.1.3.3 Compósitos

A caracterização da resina curada RP, e dos compósitos RP30 e RP30M foram realizadas com 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 ficaram por um período inicial de 24 h. Após os corpos de prova foram pesados novamente, e voltaram a ficar imersos na água destilada por mais 45 dias. Durante este tempo o processo de pesagem foi repetido duas vezes. Para determinação do percentual de absorção d'água foi utilizada a seguinte Equação (3):

$$w = (M_f - M_i) / M_i * 100 \quad (3)$$

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):

$$\rho = m/v \quad (4)$$

sendo  $\rho$  a densidade da amostra ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $m$  a massa (g) e  $v$  o volume ( $\text{cm}^3$ ).

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, com uma taxa de deformação de  $0,01 \text{ mm}\cdot\text{mm}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . A carga é aplicada em dois pontos, onde o carregamento máximo deve ocorrer exatamente na metade dos dois apoios fixos (“span”). Foram reportados a média e o desvio padrão de 5 corpos de prova com dimensionamento de 13 x 128 x 4 mm.

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada da mesma forma em que as argilas foram analisadas, e os ensaios termodinâmico-mecânico (DMA) foram realizados em modo dual cantilever, submetida a um aquecimento de 25 °C a 180 °C, a uma razão de 3 °C.min<sup>-1</sup> e 1 Hz, com 25  $\mu\text{m}$  de deformação. O equipamento utilizado foi uma DMA Q800 da marca TA Instruments. O cálculo da efetividade do reforço no módulo de armazenamento foi calculado utilizando um coeficiente de efetividade  $C$ , 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 Ídícula 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.

### 3.2.1.3.4 Análise Estatística

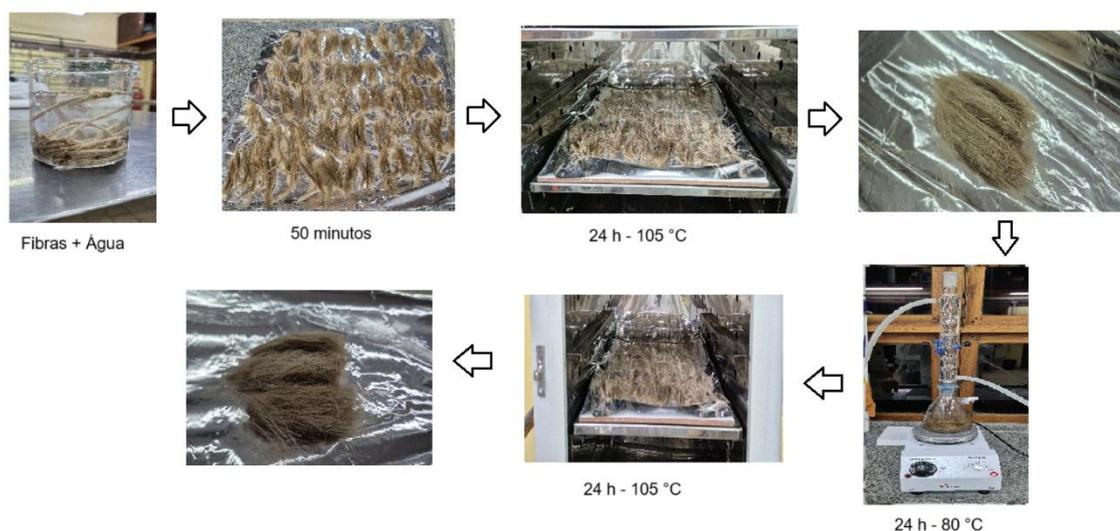
Os resultados obtidos nas análises físicas e mecânicas foram submetidos ao teste de Tukey e à análise de variância (ANOVA), utilizando a significância de 95%, através do software Origin 8.1.

## 3.2.2 Etapa 2

### 3.2.2.1 Preparação e silanização das fibras de rami

Para a retirada das sujidades e padronização do tamanho, as fibras de rami foram cortadas no tamanho de 45 mm com o auxílio de um gabarito. Em seguida, foram mergulhadas em um becker com água destilada onde ficaram por 10 min. Após isso, as fibras foram distorcidas e dispostas em uma bandeja e foram lavadas com água destilada à temperatura ambiente por 50 min. Posteriormente, foram secas em estufa com circulação de ar por 24 h a 105 °C, para então serem penteadas e utilizadas para a preparação das mantas (Figura 13).

Figura 13 - Processo de silanização da fibra de rami



Após este processo, as fibras de rami foram modificadas com o silano MPS. Primeiro, foi preparada uma solução onde 10 mL do silano MPS foi gotejado lentamente em 100 mL de álcool anidro. A mistura permaneceu sob agitação magnética durante 1 h. Posteriormente, a solução foi transferida para um erlenmeyer e foram

adicionados 100 g de fibras de rami secas e penteadas. Na saída do erlenmeyer foi anexado um condensador e a mistura ficou sob aquecimento à 80 °C durante 24 h. Após, as fibras foram dispostas em uma bandeja onde foram lavadas 6 vezes com etanol, então foram secas em uma estufa com circulação de ar à 105 °C por 24 h e então penteadas novamente. A Tabela 4 apresenta as siglas para as fibras utilizadas no trabalho.

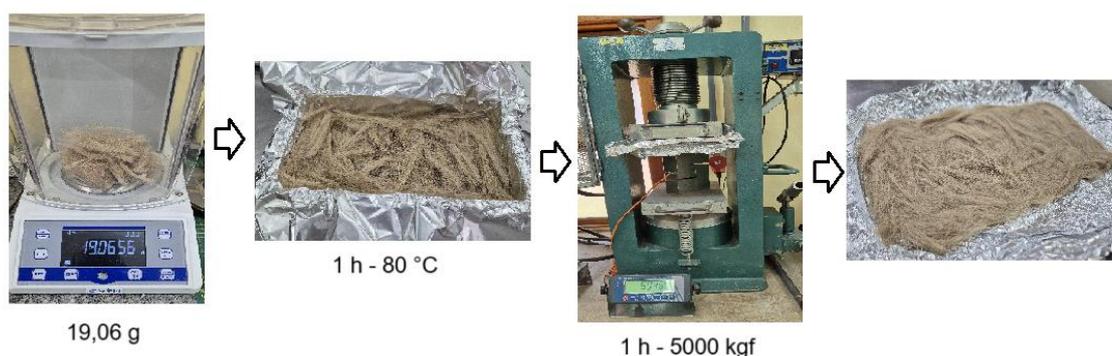
**Tabela 4** - Siglas utilizadas para as fibras na apresentação do trabalho

<b>Material</b>	<b>Sigla</b>
Fibras de rami lavadas	F
Fibras de rami silanizadas	FM

### 3.2.2.2 Preparação das mantas e moldagem dos compósitos multi-escala

Para a preparação das mantas, 19,06 g de fibras de rami foram pesadas que corresponderem à 10% (em volume) de reforço considerando o tamanho da fibra de 45 mm, densidade média de 1,28 g.cm<sup>-3</sup> e o tamanho do molde de 28 x 13,3 x 0,4 cm. As fibras foram dispostas aleatoriamente em um molde, ficaram durante 1 h em estufa à 80 °C e foram prensadas durante 1 h e 5000 kgf.

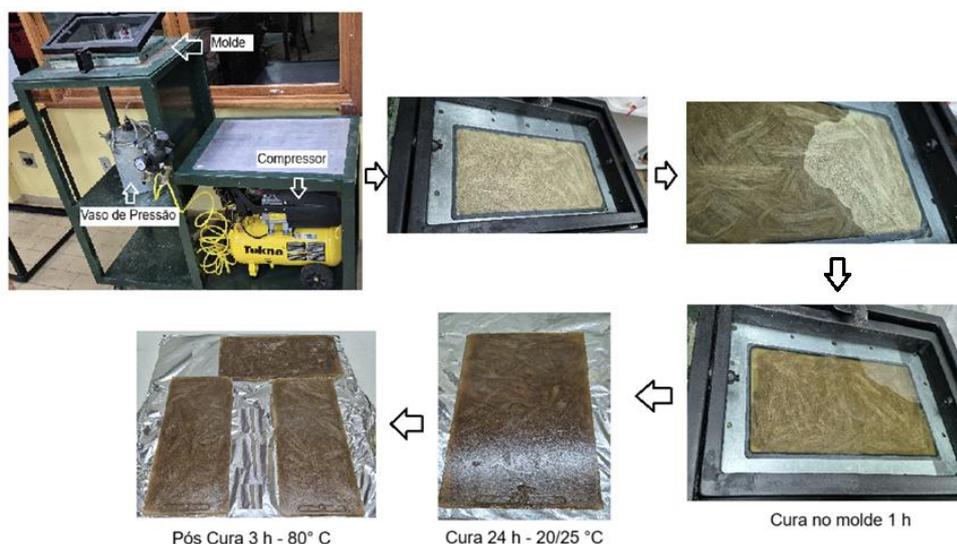
Figura 14 - Preparação das mantas de fibra de rami



Antes da moldagem dos compósitos, o desmoldante PVA foi aplicado no molde. A resina foi preparada conforme descrito na etapa 1, e os compósitos preparados através da moldagem por transferência por resina onde, a resina dentro de um recipiente, foi colocada dentro do vaso de pressão e sugada através de mangueiras que levam até o molde. Para a realização da moldagem foram utilizados os seguintes

parâmetros: pressão 0,5 bar, temperatura do molde entre 20 – 25 °C e tempo de cura de 1h *in situ*. Após, as placas de compósitos moldados curaram por 24 h à temperatura ambiente e uma pós-cura de 3 horas a 80 °C conforme boletim técnico do fornecedor.

Figura 15 - Moldagem dos compósitos através da técnica de RTM



A Tabela 5 apresenta os compósitos tri-componentes e siglas utilizadas no trabalho.

Tabela 5 - Compósitos e siglas utilizadas na apresentação do trabalho

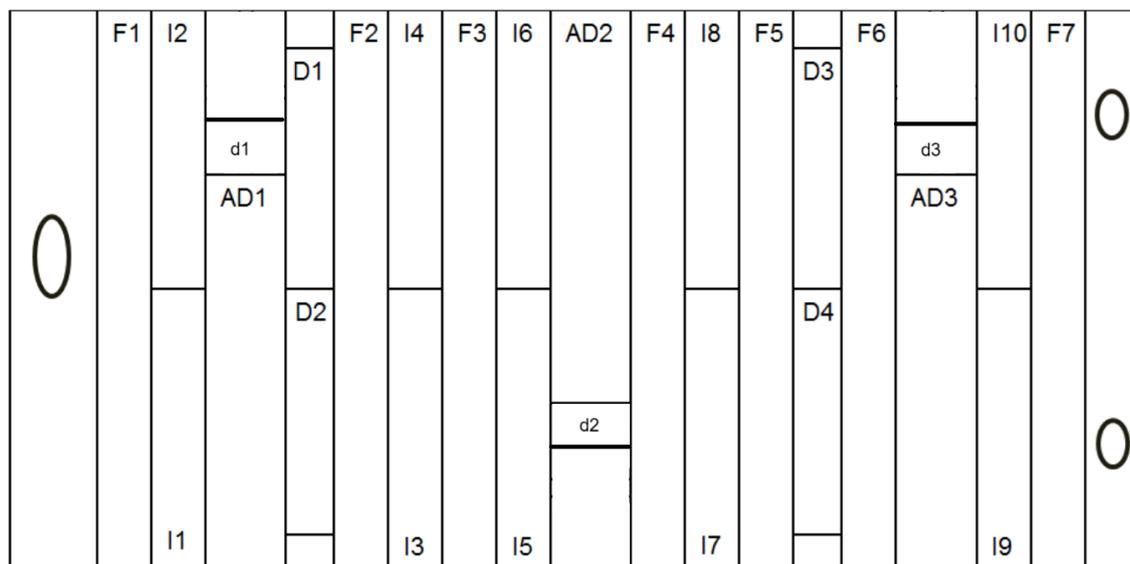
Compósito	Sigla
Resina Poliéster com adição de fibra de rami lavada	RPF
Resina Poliéster com adição de fibra de rami modificada	RPFM
Resina Poliéster com adição de fibra de rami e argila montmorilonita Cloisite® 30B	RP30F
Resina Poliéster com adição de fibra de rami modificada e argila montmorilonita Cloisite® 30B	RP30FM
Resina Poliéster com adição de fibra de rami lavada e argila montmorilonita Cloisite® 30B modificada	RP30MF
Resina Poliéster com adição de fibra de rami modificada e argila montmorilonita Cloisite® 30B modificada	RP30MFM

### 3.2.2.3 Obtenção dos corpos de provas

Para a obtenção dos corpos de prova nas dimensões indicadas pelos normativos de cada ensaio, as placas com o tamanho de 280 x 133 mm<sup>2</sup> foram

cortadas transversalmente e longitudinalmente conforme o layout apresentado na Figura 16, e os corpos de prova lixados.

Figura 16 - Layout de cortes dos corpos de prova onde, F1 a F7 – Flexão; I1 a I10 – Impacto; AD1 a AD3 – Absorção de Água; d1 a d3 – Densidade; D1 a D4 – DMA



### 3.2.2.4 Caracterizações dos compósitos multi-escala

#### 3.2.2.4.1 Fibras

Para analisar a mudança na composição química da superfície da fibra de rami lavada e silanizada foi utilizada a técnica de FT-IR, com espectros registrados na faixa de região entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , pela técnica de ATR, resolução de de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 16 varreduras, em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Perkin Elmer, modelo Frontier. A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada em um analisador térmico TGA 4000, da marca PerkinElmer, e operou partindo da temperatura ambiente, com taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ , até atingir a temperatura de 800  $^{\circ}\text{C}$  em atmosfera de nitrogênio.

#### 3.2.2.4.2 Compósitos e compósitos multi-escala

Os ensaios de absorção d'água e densidade foram realizados conforme normas e metodologias descritas no item 3.2.1.3.3.

O ensaio de impacto foi realizado em uma máquina modelo CEAST, marca 6967000, de acordo com a norma ASTM D256:10. As amostras foram preparadas e a energia máxima do martelo foi de 2 J, o valor médio e o desvio padrão de 10 amostras no tamanho de 63,5 x 10 x 4mm foram reportados.

O ensaio de flexão, realizado de acordo com a norma ASTM D:790:17, foi realizado em uma máquina Emic DL2000, com célula de carga de 2 kN e velocidade de deformação de 1,8 mm.min<sup>-1</sup>. A carga foi aplicada em dois pontos, sendo que o carregamento máximo ocorreu exatamente na metade entre esses dois apoios fixos (também conhecido como “span”). Foram avaliados 5 corpos de provas nas dimensões de 13 x 128 x 4 mm, e os resultados reportados incluíram a média e o desvio padrão.

A análise de TGA e a análise de DMA foram realizadas conforme metodologia descritas no item 3.2.1.3.3.

A morfologia do material, a dispersão da argila e a análise das seções transversais da fratura do impacto foram realizadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS, na Universidade de Caixas do Sul (UCS), através de um Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (Tescan Orsay Holding MIRA 3 - LMU, República Tcheca). As amostras foram secas em estufa a 70°C com circulação de ar por 24 h antes da análise. Os corpos de prova foram dispostos em stubs (suportes de alumínio) utilizando fita adesiva condutora dupla face de carbono. Em todas as amostras foi depositado uma camada de ouro antes da realização das análises. Foram realizadas aproximações de 50x, 100x, 250x, 1kx, 5kx, 20kx e 50kx.

### **3.2.3 Análise Estatística**

Os resultados obtidos nas análises físicas e mecânicas foram submetidos à análise estatística, conforme descrito no item 3.2.1.3.4.

## 4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

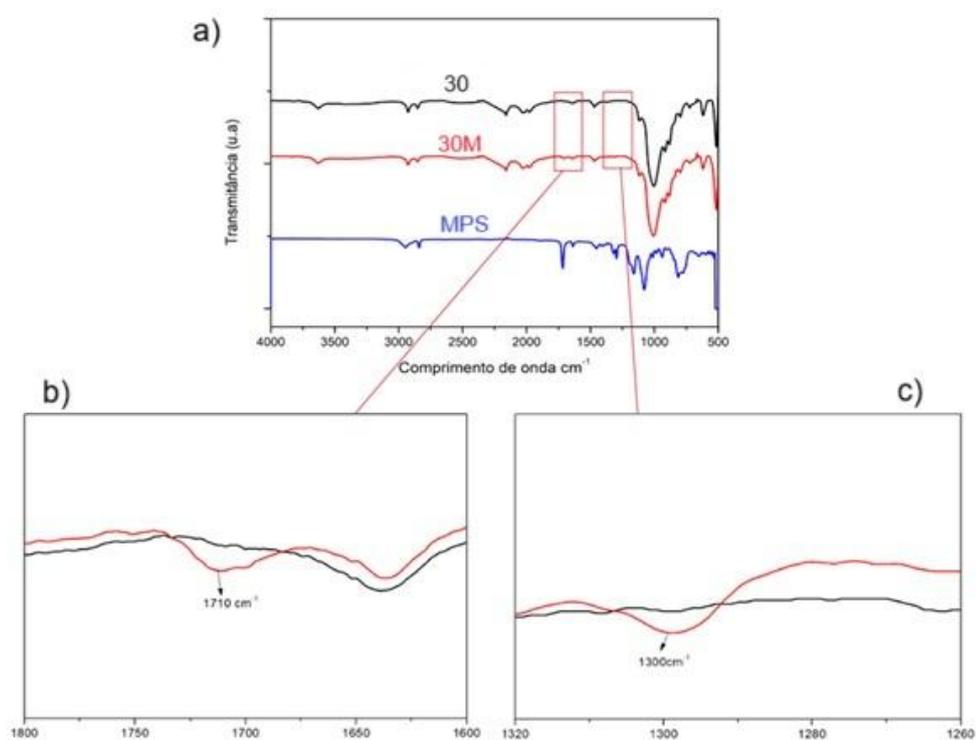
### 4.1 Etapa 1

#### 4.1.1 Caracterização Argilas

##### 4.1.1.1 Análise de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Na Figura 17 são apresentados os espectros obtidos através da técnica de FTIR para a argila 30 e para argila 30M e para o silano (MPS).

Figura 17 - a) Análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR) para o Silano (MPS) e para as argilas tratadas (30M) e não tratadas com silano (30) ( $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ). b) Banda  $1710 \text{ cm}^{-1}$  nas OMMT e OMMT tratada com silano. c) Banda em  $1300 \text{ cm}^{-1}$  nas OMMT e OMMT tratada com silano.



Observa-se no MPS a banda em  $1632 \text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento do C=C, também possível observar o estiramento C=O na banda de  $1722 \text{ cm}^{-1}$ , e o estiramento decorrente da ligação Si-O-C é observado na região entre  $1076 - 1113$

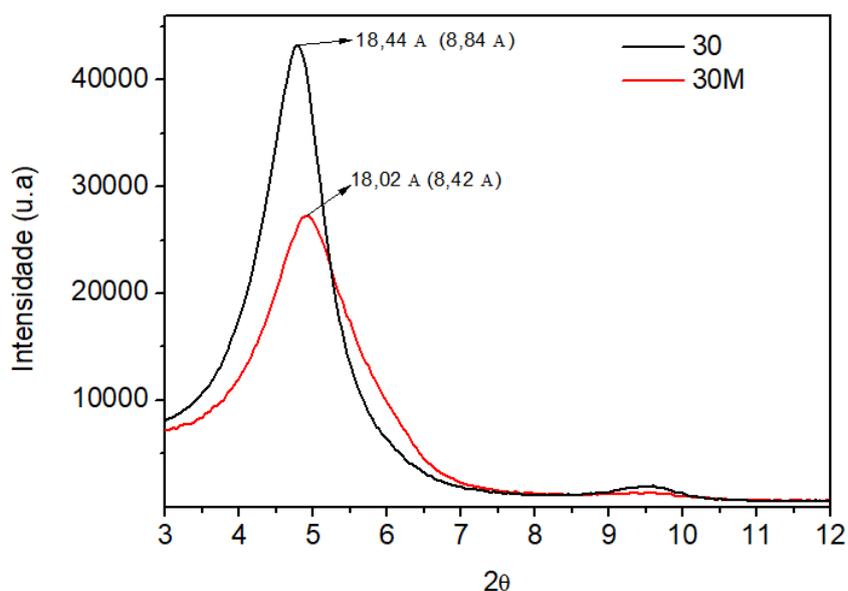
$\text{cm}^{-1}$  (PARK et al., 2009; HUANG et al., 2015). A banda em  $3625 \text{ cm}^{-1}$ , presentes nas argilas, correspondem à hidroxila que estão ligadas ao alumínio e ao magnésio presentes. Já as bandas presentes em  $2920 \text{ cm}^{-1}$  e  $2850 \text{ cm}^{-1}$  são devido ao alongamento assimétrico e simétrico dos grupos metileno presentes nos sais de amônio quaternário da argila OMMT 30B. A banda apresentada em  $1113 \text{ cm}^{-1}$  mostra o alongamento Si-O apresentado fora do plano, e a banda em  $916 \text{ cm}^{-1}$  apresenta a vibração de flexão dos grupos  $\text{Al}(\text{Al})\text{OH}$  (WAN et al., 2015).

A banda em  $1710 \text{ cm}^{-1}$  característica funcional C=O presente no MPS, apresenta-se evidenciado na amostra 30M (ROMANZINI et al., 2015). Já a banda presente em  $1300 \text{ cm}^{-1}$  ocorre devido as vibrações do grupo  $\text{COO}^-$  (INVERNIZZI et al., 2018) também presente no MPS, sugerindo desta forma, a incorporação do silano na argila.

#### 4.1.1.2 Análise de Difração de Raio-X (DRX)

A Figura 18, 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  $9,6 \text{ \AA}$ , correspondente à espessura da folha de silicato (SHEN et al., 2007).

Figura 18 - Análise de difração de Raio-X (DRX) para as argilas estudadas



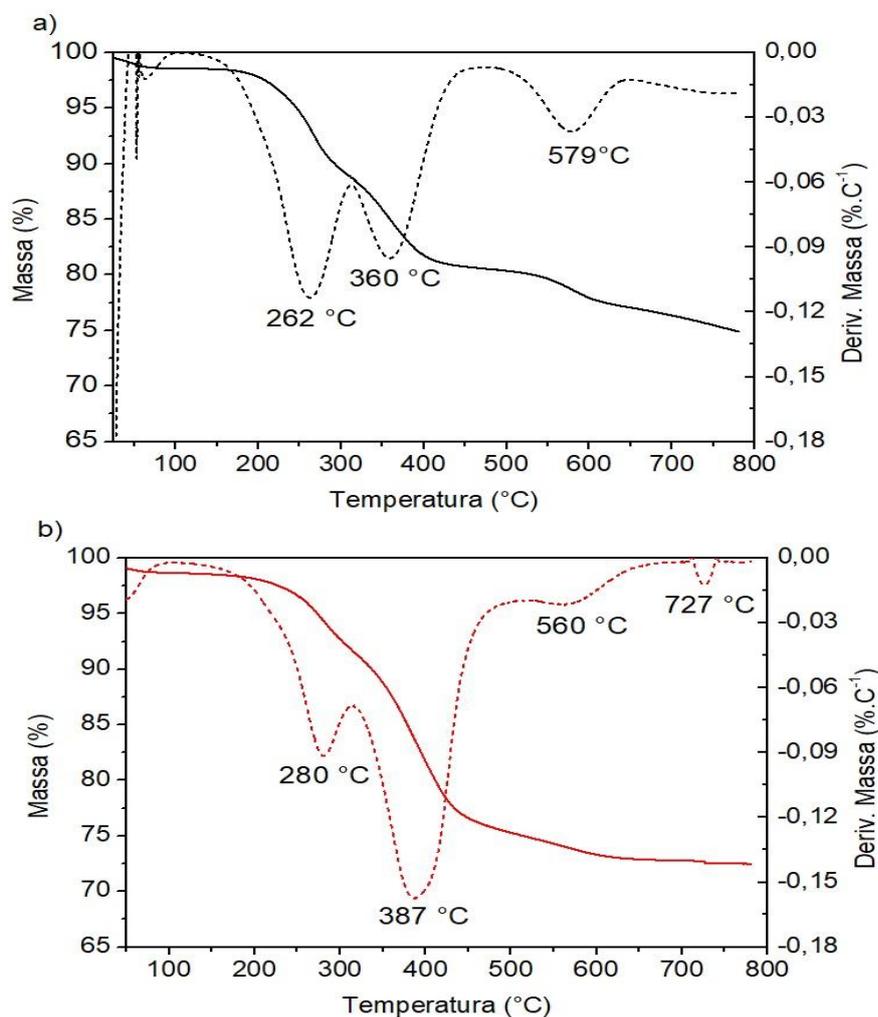
Os resultados mostraram que a argila 30 apresentou um espaçamento basal de 18,44 Å, correspondente ao valor fornecido pelo boletim técnico da fornecedora (18,5 Å), desta forma, apresentando uma altura de galeria estimada em 8,84 Å.

A argila 30M apesar de apresentar uma diminuição no valor, 18,02 Å de espaçamento basal e 8,42 Å de altura de galeria, não é considerada uma diminuição expressiva. Conforme He et al. (2007), as argilas minerais expandidas com organomodificadores, como é o caso da 30, tanto as bordas como as superfícies internas e externas, podem se tornar sítios para grafitação com silano e, que 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. O que indica, que a modificação da argila ocorreu apenas na sua superfície.

#### **4.1.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)**

Na Figura 19 são apresentados os resultados termogravimétricos das argilas estudadas. Para a argila 30 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 e dos íons nitrato adsorvidos na superfície da argila não tratada. (BERYL et al., 2020) Enquanto na argila 30M, essa mesma curva de perda é menor, cerca de 18% de 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 suas características hidrofóbicas (BERYL et al., 2021). A perda de massa desta região também está relacionada a degradação dos compostos orgânicos presentes na argila OMMT 30B (CATARINA et al., 2017).

Figura 19 - Análise Termogravimétrica das argilas estudadas (a) 30 (b) 30M



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 30M na temperatura de 387 °C indicando a presença do silano permeado nas regiões interlaminares da argila, uma vez que o silano MPS se 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 30M, confirma a reação de condensação do silano com a hidroxila presente na superfície da argila (BERYL et al., 2020).

## 4.1.2 Caracterização Resina e Compósitos

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

Conforme dados apresentados na Tabela 6, submetidos às análises estatísticas, a densidade da resina pura RP comparada com os compósitos preparados com a argila RP30 e RP30M, não apresentaram diferenças significativas, correspondendo aos dados do boletim técnico do fornecedor, sugerindo desta forma, que a adição das cargas não influenciou a densidade dos compósitos. Resultado semelhante foi relatado por Chieruzzi et al. (2013) e Rehman et al. (2023).

Os valores de viscosidade dos compósitos comparados aos da resina pura demonstram um aumento de ~5,26% para o compósito RP30 e um aumento de ~15,78% para o compósito RP30M. 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 OMMT 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 RP30M 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), onde foi analisado o comportamento da adição de MMT em resina Bis-GMA/TEGDMA e também nos estudos de Rao et al. (2021), que estudou 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.

Tabela 6 - Dados de análise de densidade, tempo de gel (T<sub>gel</sub>), temperatura de pico (T<sub>pico</sub>) e viscosidade

Amostra	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	T <sub>gel</sub> (min)	T <sub>pico</sub> (°C)	Viscosidade (cSp)
RP	1,23 ± 0,01 <sup>a</sup>	11,71 ± 0,34 <sup>a</sup>	154 ± 6 <sup>a</sup>	459,80
RP30	1,22 ± 0,01 <sup>a</sup>	9,54 ± 0,20 <sup>b</sup>	141 ± 1 <sup>b</sup>	484,00
RP30M	1,23 ± 0,02 <sup>a</sup>	7,31 ± 0,13 <sup>c</sup>	132 ± 6 <sup>b</sup>	532,40

Nota-se também que a incorporação de argila OMMT na resina poliéster alteram tanto o tempo de gel quanto o valor da temperatura de pico exotérmico da reação de cura. Sendo que no compósito RP30 apresentou um tempo de gel ~20% menor enquanto o compósito RP30M apresentou uma redução de ~40% no tempo de gel, em comparação a RP, a análise estatística mostrou que há uma diferença significativa entre as amostras. A temperatura de pico exotérmico foi menor em cerca de 11% na RP30 em comparação com a RP, enquanto o compósito RP30M apresentou uma redução de ~13% no pico exotérmico. Por meio da análise estatística, verificou-se que há uma diferença significativa entre os compósitos RP30 e RP30M em comparação a RP, mas esta diferença não ocorre entre eles. 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, uma vez que Lin et al. (2013) também encontraram o mesmo efeito das argilas, mas em resina ciano-éster. Além disso, estudos de Ishida e Koenig (1980) a presença dos grupos organofuncionais do silano podem formar ligações adicionais por copolimerização com a matriz. Segundo Shie e Hus (1992), essas ligações permitem que os radicais livres possam desempenhar seu papel sem nenhuma interferência, fazendo com que a reação de cura ocorra mais rapidamente.

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-AVILA et al.,2020).

Na Tabela 7 são apresentados os valores, em %, 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 pura e os compósitos, através da análise estatística, é possível afirmar que não há diferença significativa entre a absorção d'água nos compósitos.

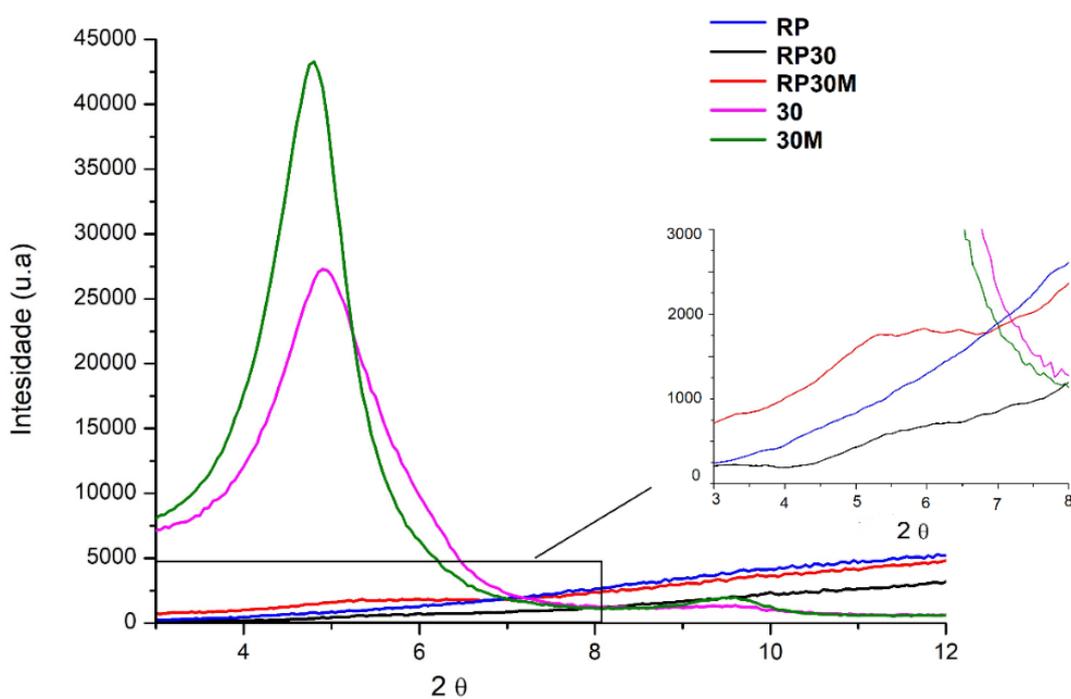
Tabela 7 - Dados de absorção de água em % após 24h, 168h e 1080h dos compósitos estudados

Amostra	Absorção d'água 24 h (%)	Absorção d'água 168 h (%)	Absorção d'água 1080 h (%)
RP	0,76 ± 0,28 <sup>a</sup>	1,01 ± 0,38 <sup>a</sup>	0,95 ± 0,47 <sup>a</sup>
RP30	0,83 ± 0,19 <sup>a</sup>	1,23 ± 0,25 <sup>a</sup>	1,12 ± 0,38 <sup>a</sup>
RP30M	0,81 ± 0,12 <sup>a</sup>	1,08 ± 0,13 <sup>a</sup>	0,88 ± 0,07 <sup>a</sup>

#### 4.1.2.2 Análise de Difração de Raio-X (DRX)

Na Figura 20 é apresentado o difractograma comparativo das argilas e compósitos.

Figura 20 - Análise de difração de Raio-X (DRX) para as argilas e compósitos estudados

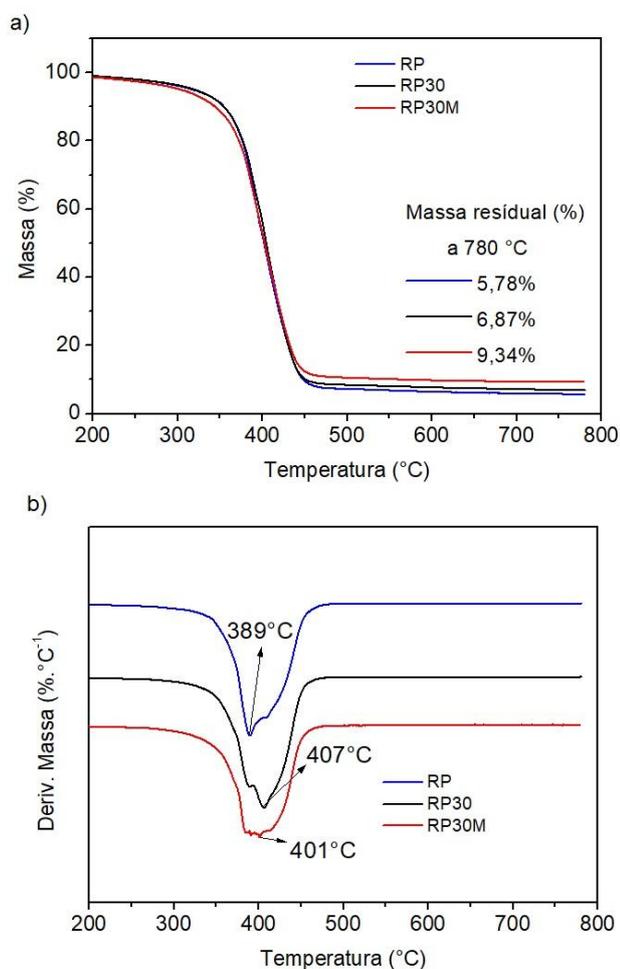


É possível perceber que nos compósitos ocorre aparecimento de um ombro entre 4° e 7°, possivelmente apresentando uma estrutura intercalada (ROMANZINI et al., 2016). O ombro é mais perceptível no compósito RP30M do que no compósito RP30, sugerindo desta forma uma melhor dispersão da argila 30, uma vez que a ausência do pico característico da argila no compósito indica a formação de estrutura esfoliada (KRISHNAMOORTI, YUREKLI, 2001).

#### 4.1.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 21 apresenta os resultados das análises termogravimétricas dos compósitos.

Figura 21 - Análise Termogravimétrica dos compósitos estudados (a) e Derivada da Análise Termogravimétrica dos compósitos estudados (b).



Os compósitos apresentaram uma degradação única que ocorreu entre 240 °C e 480 °C, que ocorre rapidamente, perceptível pelo declínio acentuado da curva de degradação. Nos compósitos preparados com a OMMT, foi perceptível uma pequena melhora na estabilidade térmica, sendo que na RP a perda significativa de massa ocorre aos 389 °C, enquanto no RP30 e RP30M ocorrem nas temperaturas de 407 °C e 401 °C, respectivamente atribuída, por Xie et al. (2019), ao efeito de barreira ocasionada pela OMMT na volatilização e difusão dos gases formados na decomposição térmica.

A adição da argila acarretou aumento no teor de massa residual (780 °C) em comparação à resina pura (RP). Devido este aumento, pode-se concluir que dentro da faixa de temperatura testada não houve a degradação da OMMT, além disso, a degradação do silano (que ocorre dentro da faixa de 200°C e 600°C (SU et al., 2013)) também não foi perceptível devido ao teor extremamente baixo no compósito (ISA et al., 2020).

#### **4.1.2.4 Análise de Flexão e Impacto**

Na Tabela 8 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 8, os compósitos preparados com a resina poliéster e argila apresentam uma pequena melhora em comparação à resina pura (RP) que apresentou valor de 11,7 J.m<sup>-1</sup> enquanto o RP30 e RP30M apresentaram valores de 12,9 J.m<sup>-1</sup> e 12,3 kJ.m<sup>-1</sup>, respectivamente, podendo afirmar assim, que não há diferença significativa na resistência de impacto entre as amostras estudadas. Quando comparamos os compósitos RP30 e o RP30M 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 do aumento da interação entre argila/matriz proporcionada pelo silano, aumentando desta forma, a rigidez do material (LIN et al. 2013).

Tabela 8 - Dados de análise de resistência ao Impacto Izod e Flexão dos compósitos estudados

Amostra	Resistência ao Impacto Izod		Flexão	
	(J.m <sup>-1</sup> )	(kJ.m <sup>-2</sup> )	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo (MPa)
RP	11,7 ± 1,6 <sup>a</sup>	1,15 ± 0,15 <sup>a</sup>	55,17 ± 6,17 <sup>a</sup>	2857,41 ± 217,74 <sup>a</sup>
RP30	12,9 ± 2,2 <sup>a</sup>	1,27 ± 0,22 <sup>a</sup>	61,88 ± 4,49 <sup>a</sup>	3010,04 ± 134,42 <sup>a</sup>
RP30M	12,3 ± 1,4 <sup>a</sup>	1,21 ± 0,13 <sup>a</sup>	52,14 ± 6,44 <sup>a</sup>	2865,69 ± 162,04 <sup>a</sup>

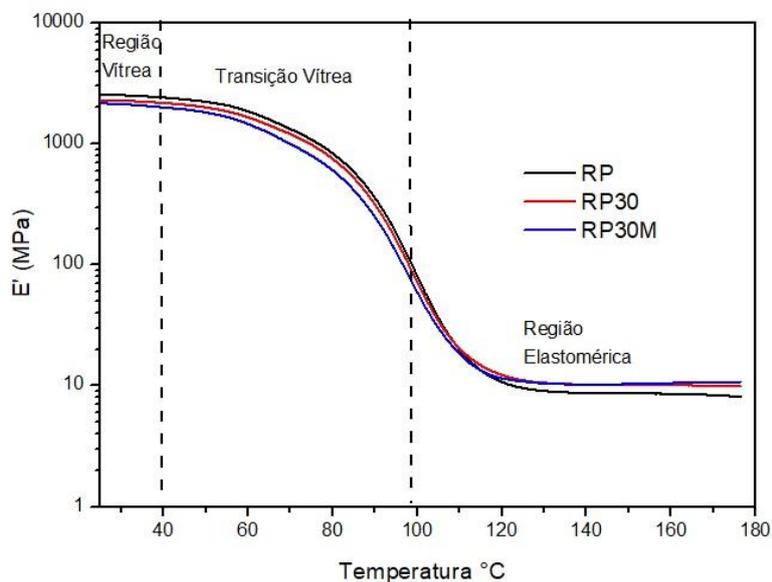
Na Tabela 8 também são apresentados o módulo de flexão e resistência à flexão dos compósitos estudados. Apesar de o compósito RP30 apresentar um maior módulo de flexão (3010,04 MPa) quando comparado ao compósito RP30M (2865,69 MPa) e à RP (2857,41 MPa), corroborando com o estudo apresentado por Azeez et al. (2013), que propõe que o aumento do módulo de flexão dos compósitos está ligado à esfoliação, dispersão e ao tamanho dos aglomerados, não há diferença significativa nos valores. O mesmo ocorre com a resistência à flexão, onde, após análise estatística, ser possível afirmar que a diferença de resistência não é significativa. Desta forma, podemos afirmar que a incorporação das argilas não influenciou no comportamento mecânico dos compósitos.

#### 4.1.2.5 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A Figura 22 apresenta o módulo de armazenamento (E') que é uma medida de rigidez ou elasticidade de um material quando é submetido a uma tensão ou deformação. O gráfico apresenta três regiões, a região vítrea, a de transição vítrea e a região elastomérica. Os compósitos apresentaram menor rigidez na região vítrea o que indica uma má dispersão das partículas de argila, uma vez que uma boa dispersão promoveria uma melhora no módulo de armazenamento devido a mobilidade reduzida das cadeias poliméricas promovida pela adição de cargas. Após a T<sub>g</sub> ocorre uma diminuição de E' devido ao aumento de temperatura e, conseqüentemente, o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas. Já na região elastomérica, não há diferença

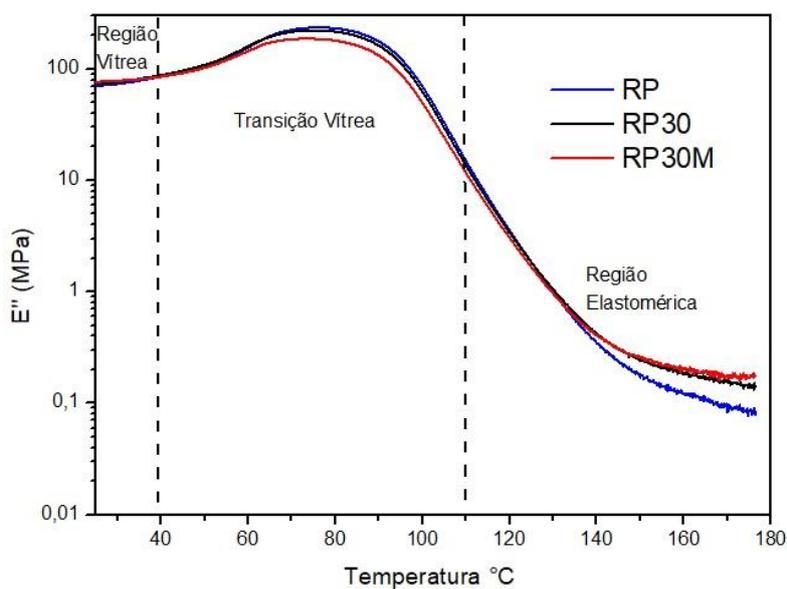
considerável entre os compósitos, devido ao rápido movimento das cadeias poliméricas em altas temperaturas (NAVEEN et al., 2019).

Figura 22 - **Módulo de armazenamento dos compósitos estudados**



Na Figura 23 são exibidos os valores do módulo de perda ( $E''$ ), que é a razão entre a amplitude do componente da tensão fora de fase em relação à deformação pela amplitude da deformação (CASSU et al., 2005).

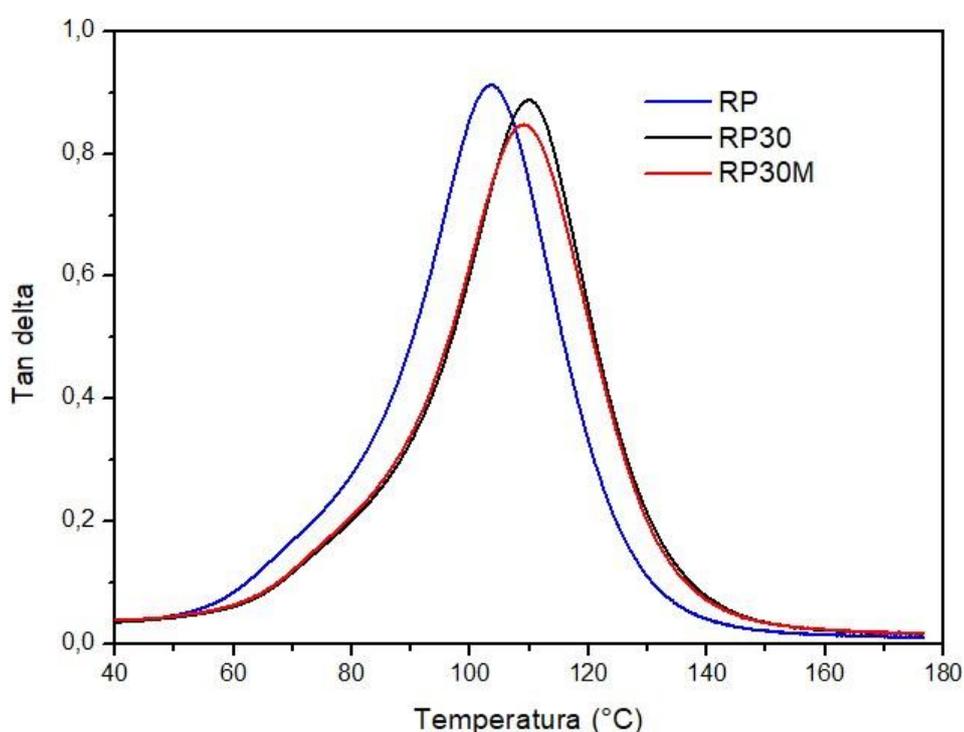
Figura 23 – **Módulo de perda dos compósitos estudados**



É possível observar que o  $E''$  é menor nos compósitos contendo argila, sendo que ocorre uma inversão na região de transição vítrea, onde o valor é maior para a resina pura, dados estes que, novamente, revelam uma má dispersão das partículas de argila, uma vez que os compósitos com a argila deveriam apresentar valores maiores em comparação à resina pura, quando apresentam uma boa dispersão (ROMANZINI et al., 2015; BERSHTEIN et al., 2015; MITTAL et al. 2015).

A Figura 24 apresenta as curvas de tan delta em função da temperatura dos compósitos preparados.

Figura 24 - Tan delta dos compósitos estudados



Na Tabela 9, são apresentados os coeficientes de efetividade  $C$ , que estima o efeito do reforço no compósito, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a altura do pico de tan delta. Como valores menores de  $C$  indicam melhor efetividade, percebemos que o compósito RP30M foi a que melhor conseguiu manter o valor do tan delta sob o aumento da temperatura.

Tabela 9 - Coeficiente C, temperatura de transição vítrea (Tg) e altura do pico de tan delta

Amostra	Coeficiente C	Tg (°C)	Tan delta
RP	-	103,60 °C	0,92
RP30	0,90	110,37 °C	0,89
RP30M	0,82	109,37 °C	0,85

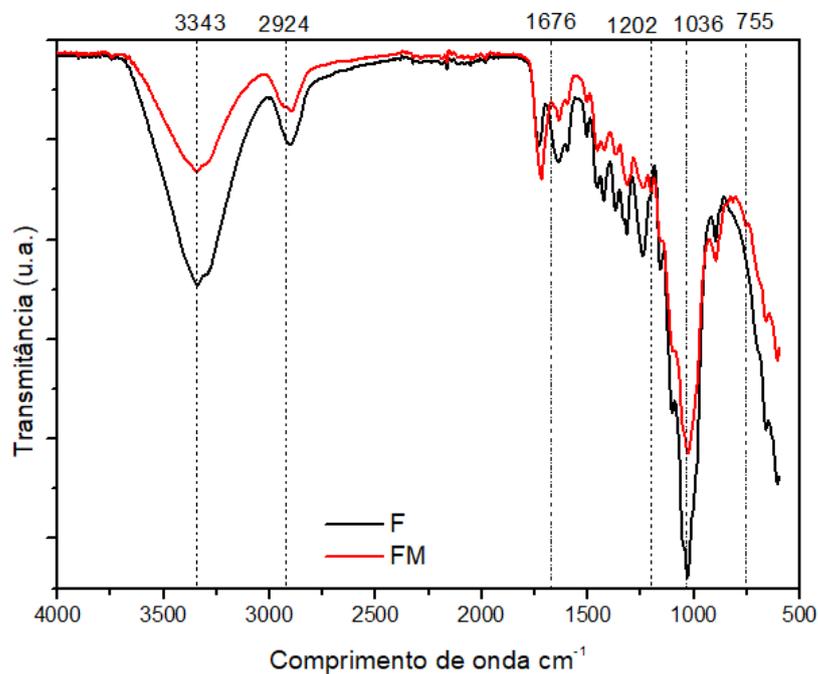
Percebe-se um aumento da temperatura de transição vítrea para os compósitos contendo argila em comparação à resina pura, enquanto a RP apresentou uma Tg de 103,6 °C, a RP30 uma temperatura de 110,37 °C e a RP30M de 109,37 °C. Conforme Chieruzzi et al. (2013), o aumento da Tg está relacionado ao movimento 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 RP30M apresentou um valor de tan delta mais baixo (0,85) em comparação aos compósitos RP30 (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).

## 4.2 Etapa 2

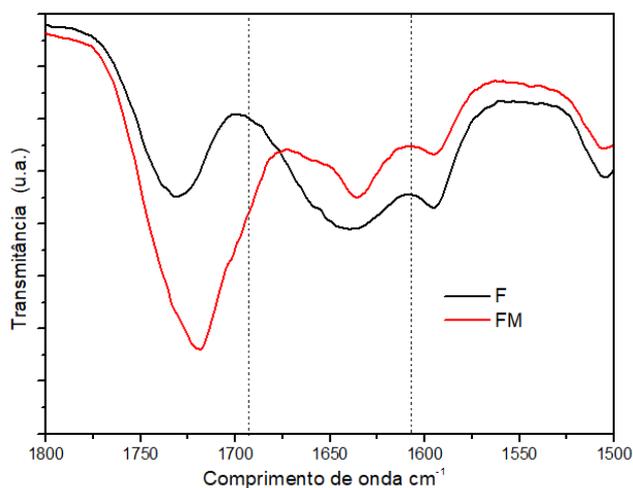
### 4.2.1 Modificação das Fibras

#### 4.2.1.1 Análise de FTIR

A figura 25 mostra os espectros de FTIR da fibra de rami não tratada (F) e tratada com silano MPS (FM):

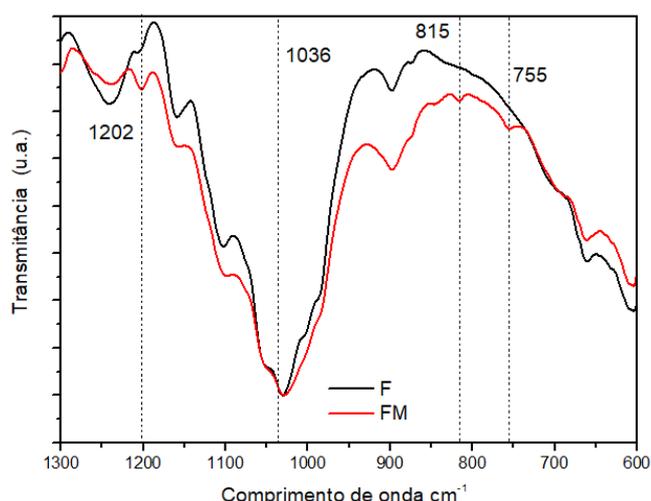
**Figura 25 - Espectro de FTIR da F e da FM**

A banda na faixa de 3000 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  é relacionada ao alongamento do grupo  $\text{-OH}$  presentes no álcool, fenol e água; e a banda em 2896  $\text{cm}^{-1}$  é relacionada a vibração do alongamento do  $\text{C-H}$  do  $\text{CH}$  e  $\text{CH}_2$  presentes na celulose e hemiceluloses. (VIJAY et al., 2020).

**Figura 26 - Espectro FTIR entre 1800 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  com dados normalizados**

Na Figura 26 Nota-se uma redução na intensidade do pico na fibra modificada, resultado da desidratação da fibra induzida pela silanização, uma vez que a banda situada entre 1693-1607  $\text{cm}^{-1}$  está associada à água (SABARINATHAN et al., 2020). Na figura 27, observa-se novas bandas de absorção em 1202  $\text{cm}^{-1}$  que está relacionada a ligação Si-O-Celulose (QIU 2023), confirmando desta forma, a silanização da fibra com o MPS. Também é possível visualizar as bandas de 1036  $\text{cm}^{-1}$  relacionado a banda da ligação Si-O-Si, a banda em 755  $\text{cm}^{-1}$  relacionada a ligação de Si-O (GOGOI; TYAGI, 2019) e em 815  $\text{cm}^{-1}$  relacionada a vibração e estiramento do Si-O (WIDJONARKO et al., 2014).

Figura 27 - Espectro FTIR entre 1300 - 600  $\text{cm}^{-1}$  com dados normalizados



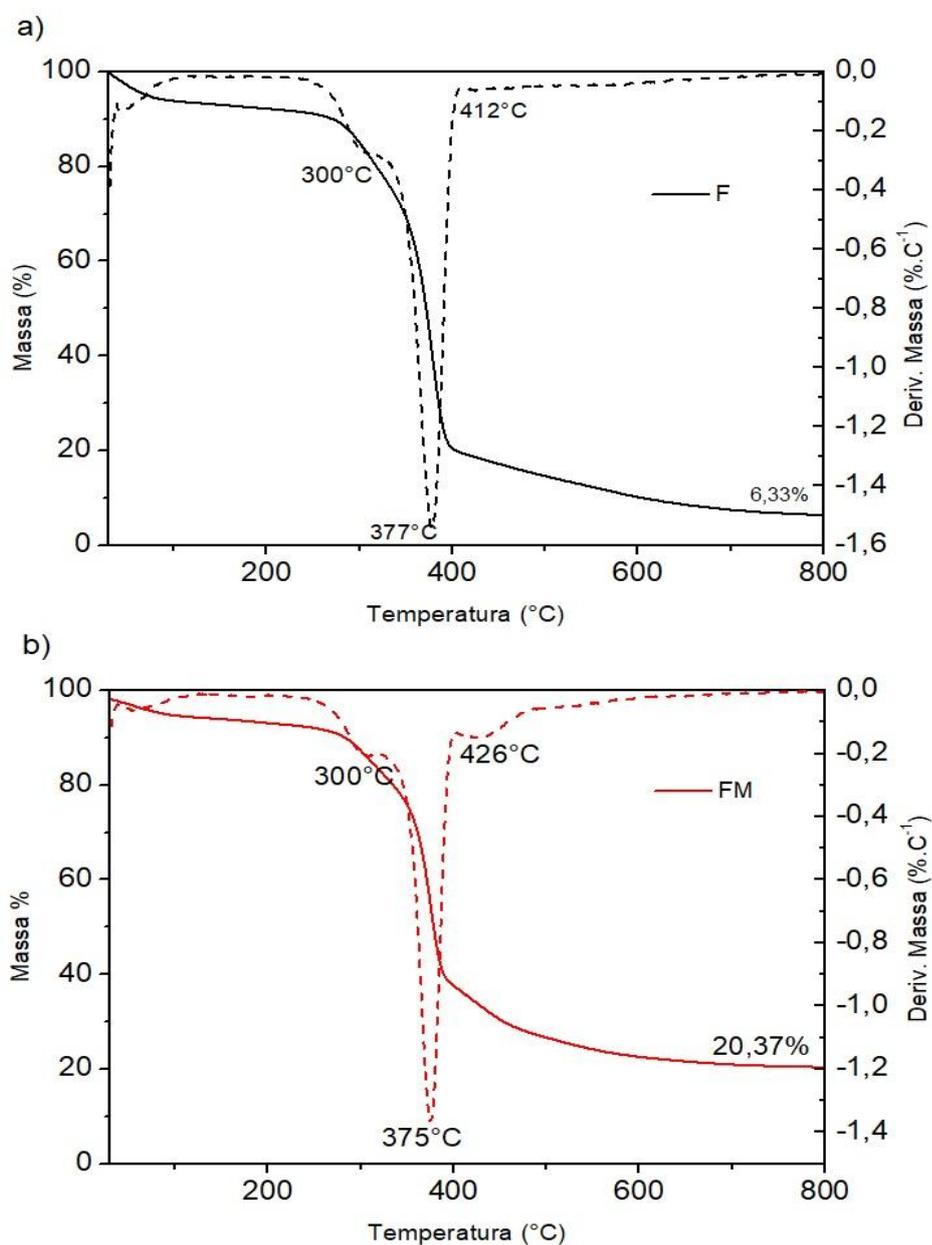
#### 4.2.1.2 TGA das Fibras

A Figura 28 apresenta as curvas de TGA e DTGA das fibras tratadas e não tratadas com o silano, e pode ser dividida em três principais eventos. O primeiro evento de perda de massa acontece na faixa de temperatura entre 30°C – 200°C onde ocorre a remoção da umidade através da evaporação das moléculas de água adsorvidas na fibra. Percebe-se uma menor perda de massa para a fibra tratada com silano (6,61%) em relação a fibra não tratada (7,71%). Pode-se dizer que essa diferença é esperada, pois durante a reação de acoplamento do silano com a fibra, ocorre a remoção de grupos hidrofílicos (VIJAY et al., 2020).

Na segunda etapa acontece a degradação da celulose amorfa, dos compostos de baixo peso molecular (ceras, pectinas etc.) e da hemicelulose. Esse ombro pode

ser verificado na faixa de temperatura entre 260 – 300 °C, sendo que ocorreu uma perda menor de massa na fibra modificada (12,71%) em comparação a fibra não tratada (14,93%).

Figura 28 - Análise Termogravimétrica das fibras (a) F e (b) FM estudadas



Na terceira etapa, que ocorreu entre 300 – 380 °C acontece a decomposição da celulose, a perda de massa da fibra não tratada foi maior (26,59%) nessa faixa do que a fibra tratada com silano (18,54%). Percebe-se que nas fibras não tratadas a perda máxima acontece à 412°C enquanto nas fibras tratadas a temperatura chega a

480°C. Há uma diferença significativa também no total de sólidos residuais, onde na fibra não tratada foi de 6,33% enquanto na fibra tratado foi de 20,37%. Na tabela 10 são apresentados os dados de  $T_{10\%}$  e  $T_{50\%}$ ,  $T_{pico}$  e massa residual das fibras estudadas.

**Tabela 10 - Temperaturas em  $T_{10\%}$  e  $T_{50\%}$ ,  $T_{pico}$  e massa residual das fibras estudadas**

<b>Fibra</b>	<b><math>T_{10\%}</math></b>	<b><math>T_{50\%}</math></b>	<b><math>T_{pico}</math></b>	<b>Massa Residual (%)</b>
F	272 °C	371 °C	377 °C	6,33
FM	283 °C	378 °C	375 °C	20,37

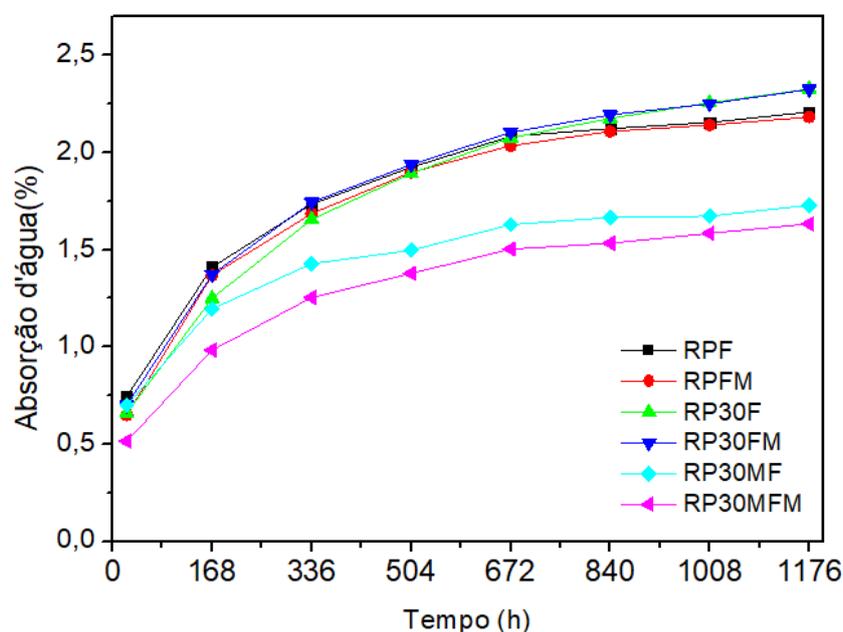
Os resultados indicam que a modificação das fibras com silano aumenta a resistência ao calor e a temperatura de degradação das fibras, indicando desta forma, uma melhora na estabilidade térmica das fibras. Estes dados corroboram com os estudos de Raharjo et al. (2017), que estudaram a influência dos tratamentos químicos nas propriedades da fibra de cantala e na ligação interfacial da fibra de cantala/polietileno de alta densidade reciclado, e de Udhayakumar et al. (2023) que analisaram os efeitos de tratamentos químicos nas propriedades físico-químicas de uma nova fibra celulósica extraída de *Cryptostegia grandiflora*.

## **4.2.2 Caracterização dos compósitos multi-escala**

### **4.2.2.1 Absorção d'água e densidade dos compósitos multi-escala**

A Figura 30 mostra a variação da porcentagem de absorção d'água nos diferentes compósitos. Percebe-se que ocorre um aumento rápido e linear no início e depois desacelera e se aproxima da saturação após um tempo prolongado. Nas primeiras 24 h ocorre um aumento de massa de ~ 0,7% e de ~1,4% após 168 h, entrando no ponto de saturação após 672 h.

Figura 29 - Absorção d'água dos compósitos estudados



Apesar dos estudos de Kusmono, Hestiawan e Jamasri (2020) e Acharya et al. (2024) demonstrarem que a silanização de fibras naturais em compósitos de matriz poliéster diminuem a absorção d'água, este efeito não foi percebido neste estudo. Conforme Subramaniyan, Imam e Prabhakar (2021), além da morfologia da fibra, a absorção d'água também é influenciada pela distribuição espacial e fração de volume da fibra.

Apesar de no gráfico os compósitos RP30MF e RP30MFM apresentaram uma absorção d'água menor, o teste estatístico revelou que não há uma diferença significativa nos valores de absorção d'água entre os compósitos. Estes dados corroboram com os estudos de Ollier, Rodriguez e Alvarez (2013) que demonstra que a adição de argila não influencia na absorção d'água de compósitos de matriz poliéster.

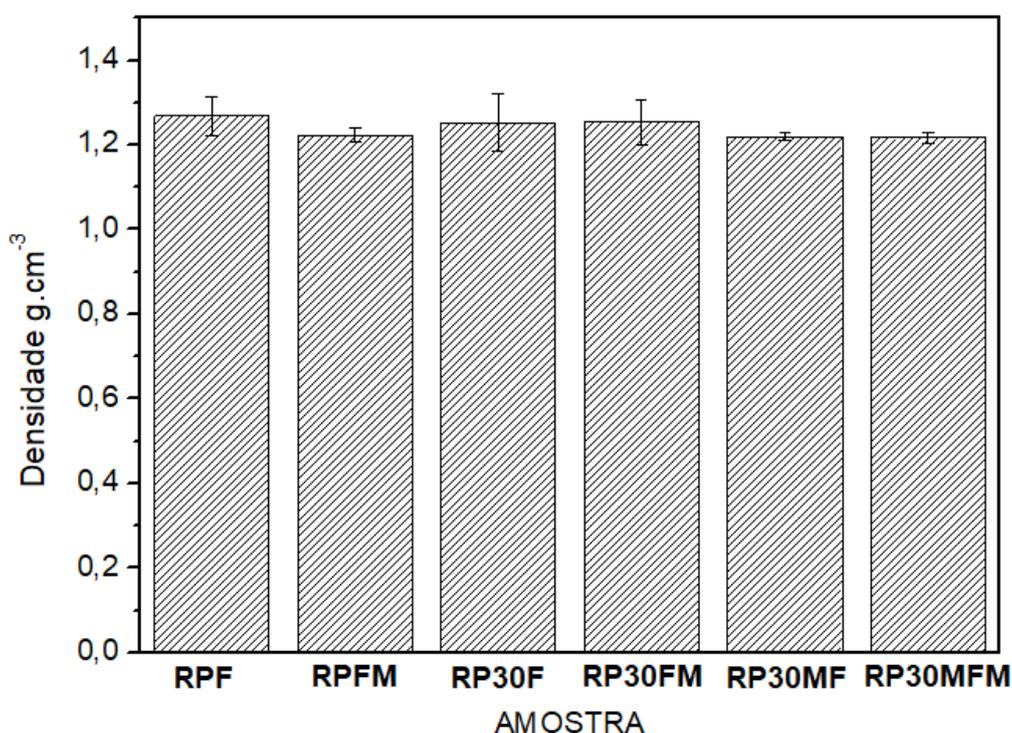
Os dados revelam que os compósitos possuem uma boa absorção d'água para a aplicação automotiva, dado que Ramasubbu e Madasamy (2020), quando avaliaram a absorção d'água em compósitos híbridos para aplicações automotivas, encontraram que os compósitos apresentam uma taxa de absorção d'água que variou entre 3,28 – 5,36 %.

A densidade dos compósitos, conforme mostrado na Figura 28, variaram entre  $1,27 \sim 1,22 \text{ g.cm}^{-3}$ , mas conforme análise estatística realizada, os valores não apresentam diferença significativa entre si. Conforme o estudo de Baggio et al. (2022), a resina poliéster possui uma densidade de  $1,287 \text{ g.cm}^{-3}$ , desta forma percebe-se que a adição da fibra e da argila não influenciam na densidade final do material.

Os dados corroboram com os estudos de Tong et al. (2023) que mostram que a adição de fibra natural ajuda a diminuir a densidade final do compósito, devido a estrutura porosa dos compósitos que possuem fibra natural. E com os estudos de Rehman et al. (2023), que investigam o impacto da adição de argila vermiculita em compósitos de resina poliéster, observou-se que a inclusão da argila não afetou a densidade final do compósito.

Estes dados são positivos para a aplicação em painéis automotivos pois, conforme Bajwa e Bhattacharjee (2015), a baixa densidade dos compósitos é uma das propriedades fundamentais que as levam a competir com os compósitos preenchidos com fibras minerais e sintéticas.

Figura 30 - Densidade dos compósitos



#### 4.2.2.2 Impacto Izod e Flexão dos compósitos multi-escala

A Tabela 11 apresenta os resultados de impacto e flexão dos compósitos multi-escala estudados. Conforme dados apresentados, a resistência ao impacto izod apresentou uma variação entre 3,24 – 7,32 kJ.m<sup>-2</sup>. Conforme análise estatística realizada o compósito RP30F apresentou um resultado inferior aos demais compósitos enquanto o compósito RP30MFM foi o que apresentou uma resistência superior quando comparado aos demais compósitos. Estes dados indicam que, conforme estudos de Bijaisoradat et al. (2020) onde a silanização promoveu um aumento na resistência ao impacto de até 96% em compósitos de polietileno e pó de madeira modificada com silano, a silanização das cargas resulta em um aumento nas propriedades de impacto dos compósitos.

Tabela 11 - **Dados de análise de resistência ao Impacto Izod e Flexão dos compósitos multi-escala estudados**

Amostra	Resistência ao Impacto Izod		Flexão	
	(kJ.m <sup>-2</sup> )		Resistência à Flexão (MPa)	Módulo (MPa)
RPF	4,61 ± 0,96 <sup>a</sup>		53,50 ± 12,20 <sup>a</sup>	4.149,0 ± 272,1 <sup>a</sup>
RPFM	4,35 ± 1,38 <sup>a</sup>		53,75 ± 5,96 <sup>a</sup>	4.943,0 ± 137,0 <sup>a</sup>
RP30F	3,24 ± 0,85 <sup>b</sup>		54,38 ± 2,98 <sup>a</sup>	4.413,6 ± 848,8 <sup>a</sup>
RP30FM	4,60 ± 0,51 <sup>a</sup>		62,43 ± 17,84 <sup>a</sup>	4.990,3 ± 479,3 <sup>a</sup>
RP30MF	6,70 ± 2,56 <sup>a</sup>		61,16 ± 13,17 <sup>a</sup>	4.833,1 ± 444,3 <sup>a</sup>
RP30MFM	7,32 ± 2,83 <sup>c</sup>		47,52 ± 4,64 <sup>a</sup>	4.262,0 ± 147,2 <sup>a</sup>

Os compósitos multi-escala apresentaram resistência à flexão entre 47,52 – 62,43 MPa e módulo de flexão que variou entre 4.149,0 – 4.990,3 MPa, não apresentaram uma diferença significativa entre si. Resultados semelhantes foram encontrados por Simonassi et al. (2017) onde o compósito de poliéster reforçado com rami apresentou melhores resultados com o teor de 30% de fibra e por Devireddy e Biswas (2015), que estudaram o comportamento de compósitos de epóxi reforçados

com fibra de banana e juta, onde os compósitos que possuíam 10% de carga apresentaram a variação de 60 – 75 Mpa de resistência à flexão.

Nos dois ensaios realizados, pode-se perceber um alto desvio padrão entre as amostras acarretado pela disposição aleatória das fibras. Pois, conforme o estudo de Cordin, Bechtold e Pahn (2018) que avaliou o efeito da orientação das fibras nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno e fibras de liocel, a fração de volume e o ângulo de orientação da fibra afetam diretamente a rigidez dos compósitos.

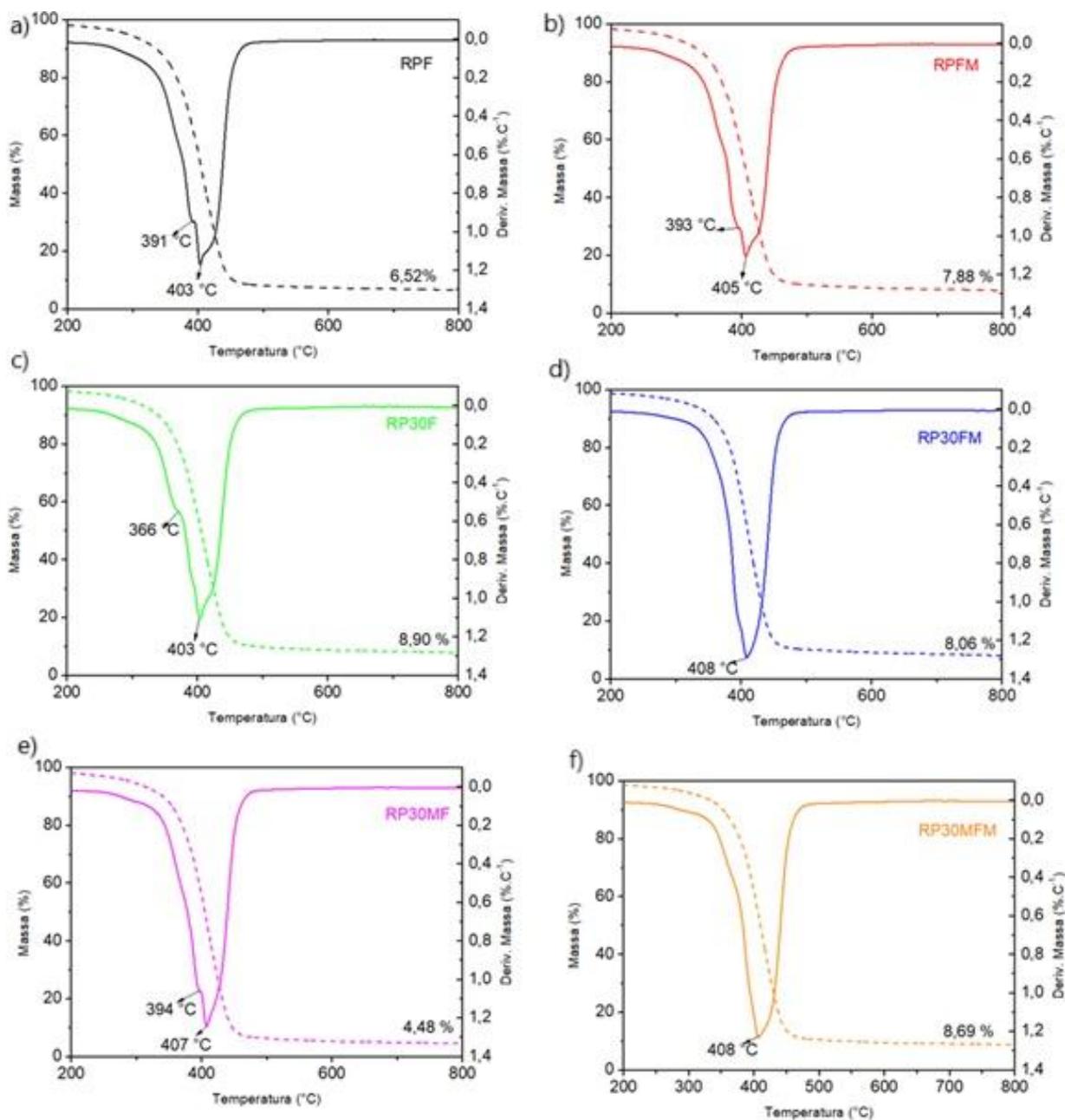
Os resultados do compósito estudado são inferiores aos pesquisados na literatura, conforme estudo de Nayak et al. (2020), para a ser utilizado em aplicações automotivas, o compósito deveria apresentar no mínimo 85,92 MPa de resistência à flexão e a resistência ao impacto deveria ser de 32 kJ.m<sup>-2</sup>. E estudos de Baladivakar et al. (2022) demonstram que os compósitos devem apresentar uma resistência à flexão de 113 MPa e resistência ao impacto de 12,8 kJ.m<sup>-2</sup>.

#### **4.2.2.3 TGA dos compósitos multi-escala**

A Figura 31 apresenta os gráficos da análise de TGA dos compósitos estudados. A degradação dos compósitos se inicia, aproximadamente, aos 180°C e se tornam mais intensas a partir dos 320°C. Até os 200 °C ocorre uma perda muito pequena de massa em todos os compósitos, sendo inferior a 2%, conforme estudos de Ferreira et al. (2017), essa pequena perda de peso se dá pela água de constituição liberada. Conforme dados apresentados na Tabela 12, os compósitos que possuem fibra natural e argila modificada ou não, tendem a perder 10% de sua massa (T<sub>10%</sub>) entre 330-340 °C, estes dados corroboram com a pesquisa de Melo et al. (2022) que estudou a influência do tratamento de silanização de fibras de cabaça de esponja no reforço de compósitos de poliéster, onde a temperatura de degradação foi entre 327-329°C.

Melo et al. (2022) e Chu et al. (2018) mostraram que a silanização das fibras não influencia na estabilidade térmica dos compósitos. Enquanto Irullappasam et al. (2018) demonstram que a estabilidade térmica de compósitos com argila MMT organicamente modificada são menores que a estabilidade térmica dos compósitos feitos sem a modificação da argila.

Figura 31 - Análise termogravimétrica dos compósitos (a) RPF, (b) RPM, (c) RP30F, (d) RP30FM, (e) RP30MF e (f) RP30MFM estudados



Estes estudos estão de acordo com os resultados encontrados, no entanto, os compósitos preparados com fibra modificada e com argila apresentaram uma T<sub>10%</sub> de 357 °C para o compósito RP30FM e 353°C para o compósito RP30MFM, mostrando um aumento na estabilidade térmica de até 24°C. Além de apresentarem maior resistência em T<sub>d50</sub>, onde a temperatura de degradação foi superior entre 5 a 7°C em comparação aos demais compósitos analisados.

Tabela 12 - Temperaturas em  $T_{10\%}$  e  $T_{50\%}$  dos compósitos estudados

Compósito	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	$T_{pico}$	Massa Residual (%)
RPF	335°C	403 °C	403 °C	6,52
RPFM	340 °C	405 °C	405 °C	7,88
RP30F	333 °C	403 °C	403 °C	8,90
RP30FM	357 °C	410 °C	408 °C	8,06
RP30MF	341 °C	404 °C	407 °C	4,48
RP30MFM	353 °C	409 °C	408 °C	8,69

Esse aumento de temperatura na degradação térmica pressupõe uma melhor interação entre os três componentes do compósito, o que ocasiona o aumento do efeito barreira, mostrando que a interação entre a fibra silanizada e à argila atua como barreira durante o processo de decomposição da resina. Como resultado, a transferência de massa para a zona de combustão é retardada, resultando em uma melhoria nas propriedades térmicas (CHEE et al., 2020b).

#### 4.2.2.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) dos compósitos multi-escala

A Figura 32 apresenta a variação do módulo de armazenamento, do módulo de perda e da tan delta em função da temperatura dos compósitos estudados. Conforme dados apresentados na Tabela 13, os compósitos que apresentaram a menor temperatura *onset*, ou seja, a temperatura na qual o compósito começa a apresentar uma mudança significativa nas suas propriedades mecânicas, foram os compósitos que não possuíam argila (RPF e RPFM) ou, que possuía argila, mas sem modificação na fase dispersa (RP30F).

Figura 32 - Módulo de Armazenamento (a), Módulo de Perda (b) e tan delta (c) dos compósitos estudados

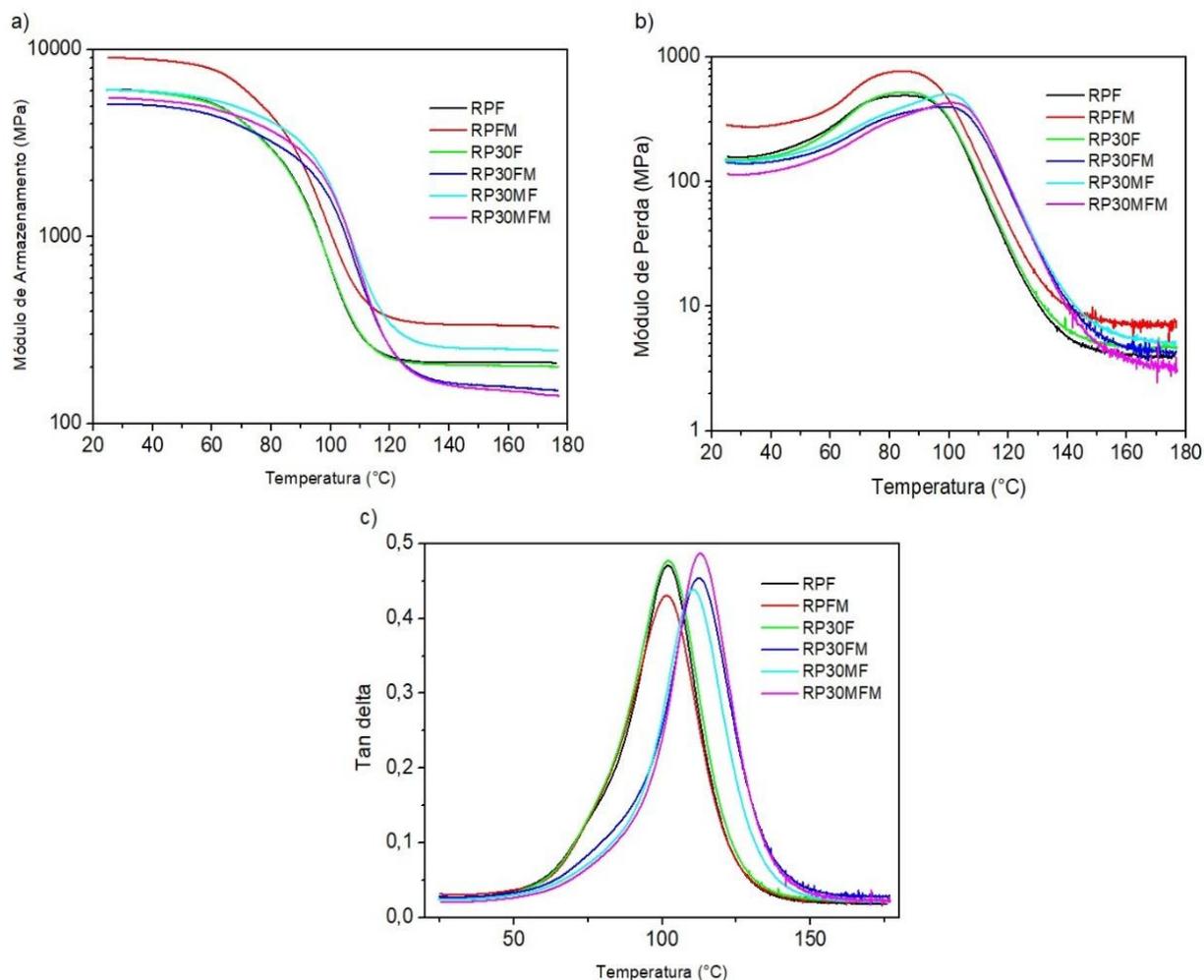


Tabela 13 - Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compósitos estudados

Temperatura de Transição Vítrea ( $T_g$ )			
Amostra	$T_{onset}$		
	Módulo de Armazenamento (°C)	Pico do Módulo de Perda (°C)	Pico de tan delta (°C)
RPF	80,35	87,11	102,19
RPFM	79,50	85,81	101,70
RP30F	80,37	85,81	101,99
RP30FM	91,03	98,57	112,44
RP30MF	90,97	99,61	110,24
RP30MFM	93,46	100,49	112,95

É possível perceber que o processo de silanização influenciou no módulo de armazenamento dos compósitos, já que ela promoveu um aumento de ~15% na temperatura onset das amostras RP30FM, RP30MF e RP30MFM. Dados semelhantes foram encontrados por Alshahrani e Prakash (2022) que preparam compósitos de matriz poliéster reforçados com lignina de pedúnculo de uva e fibra de bambu silanizados com APS, que concluíram que a silanização fortalece a ligação da fibra com a resina, fazendo com o que estresse plástico se armazene nas interfaces.

Os dados da Tabela 13 mostram que os compósitos RPF, RPFM e RP30F apresentaram uma temperatura no pico do módulo de menor que os compósitos RP30FM, RP30MF e RP30MFM. Isso significa que a dissipação máxima de energia acontece em temperaturas menores, o que indica que os compósitos RP30FM, RP30MF e RP30MFM apresentam uma melhor resistência de ligação entre a matriz e a fase dispersa (ANOSIKE-FRANCIS et al., 2022). Negawo et al. (2019) trazem que a modificação das fibras naturais que resultam um número maior de grupos -OH em sua superfície, ocasionam uma ligação mais forte entre a matriz e a fase dispersa fazendo com que a temperatura de Tg aumente devido à restrição do movimento segmentar das cadeias amorfas da resina poliéster.

Pesquisas indicam que quanto maior o valor de tan delta, maior é o potencial de dissipação de energia enquanto um tan delta mais baixo está relacionado a um material altamente elástico capaz de armazenar energia em sua estrutura (HARIS et al., 2021).

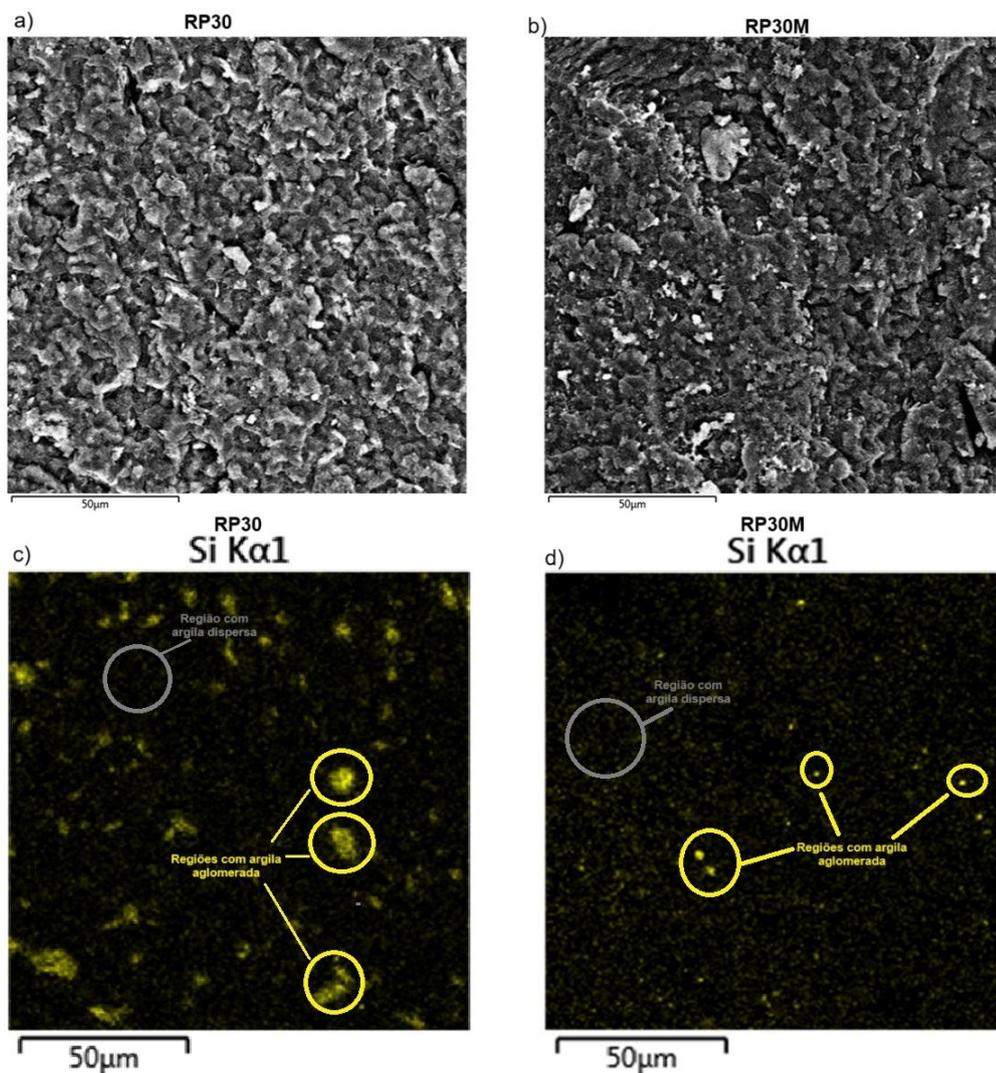
Conforme os dados apresentados na Tabela 13 o compósito que apresentou maior Tan  $\delta$  foi o RP30MFM, com o valor de 0,487 seguido por RP30F (0,477), RPF (0,471), RP30FM (0,456), RP30MF (0,439) e RPFM (0,431). Além disso, é possível perceber que os compósitos que possuem argila e algum tipo de modificação, deslocaram o gráfico para a direita, ou seja, promoveram uma melhora na estabilidade térmica do material em cerca de 10°C.

No entanto, é possível perceber que os compósitos que combinam a argila e a silanização de um dos componentes apresentam melhores resultados em comparação aos outros compósitos. Este efeito indica, conforme estudos de Gharbi, Hassen e Boufi (2014), que ocorre uma conectividade química entre a superfície das fibras, da argila e da resina poliéster que acarretam na restrição da mobilidade das cadeias nas proximidades da superfície dos reforços.

#### 4.2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 33 mostra as imagens das seções transversais da fratura de impacto das amostras RP30 (a-c) e RP30M (b-d), com ampliação de 1000 vezes para análise morfológica das amostras e a espectroscopia por energia dispersiva (EDS), para análise da dispersão e formação de aglomerados de argila.

Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura das seções transversais da fratura de impacto das amostras RP30 (a) e RP30M (b), com ampliação de 1000 vezes e espectroscopia por energia dispersiva das amostra RP30 (c) e RP30M (d)



A análise das imagens demonstra que houve uma dispersão uniforme das partículas de argila na resina e que a modificação da argila não influenciou no aspecto final da fratura da amostra, já que a rugosidade de superfície não foi alterada.

Através das imagens de EDS, onde é possível observar a dispersão da argila através da análise do elemento silício, nota-se que houve uma diminuição da formação dos aglomerados de argila no compósito RP30M. Os dados corroboram com os estudos Panahi et al. (2021), que trazem que a modificação da argila Cloisite® 30B com o silano MPS melhorara a compatibilidade das argilas com a matriz polimérica e com o estudo de Rheman et al. (2022), que demonstraram que o agente de acoplamento silano melhora a dispersão dos enchimentos em matrizes poliméricas.

Na Figura 34 são exibidas as imagens das seções transversais da fratura de impacto das amostras RPF (a-b), RPFM (c-d) e RP30F (e-f) e na Figura 35 são exibidas as imagens das seções transversais da fratura de impacto das amostras RP30FM (g-h), RP30MF (i-j) e RP30MFM (l-m), com ampliações de 250 vezes e 1000 vezes.

Observa-se com a aproximação de 250 vezes que as fibras, de uma maneira geral, ficaram aderidas à matriz após processo de fratura ocorrido durante o impacto. No entanto, as amostras apresentam também a presença de espaços vazios (circulados em vermelho), em alguns locais, também conhecidos como *pullout*, que é o fenômeno que ocorre quando as fibras são puxadas para fora da matriz durante o processo de fratura. Esse fenômeno ocorre quando há uma baixa adesão entre a fibra e a matriz, que é confirmado através da análise das amostras com a aproximação de 1000 vezes, onde é possível visualizar uma lacuna na interface fibra/matriz. Conforme estudo de Jenish et al. (2021), o arrancamento das fibras indica um menor valor de cisalhamento menor, o que reduz os valores de resistência ao impacto.

Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura das seções transversais da fratura de impacto das amostras RPF (a), RPFM (c) e RP30F (e) com ampliação de 250 vezes e de 1000 vezes das amostras RPF (b), RPFM (d) e RP30F (f)

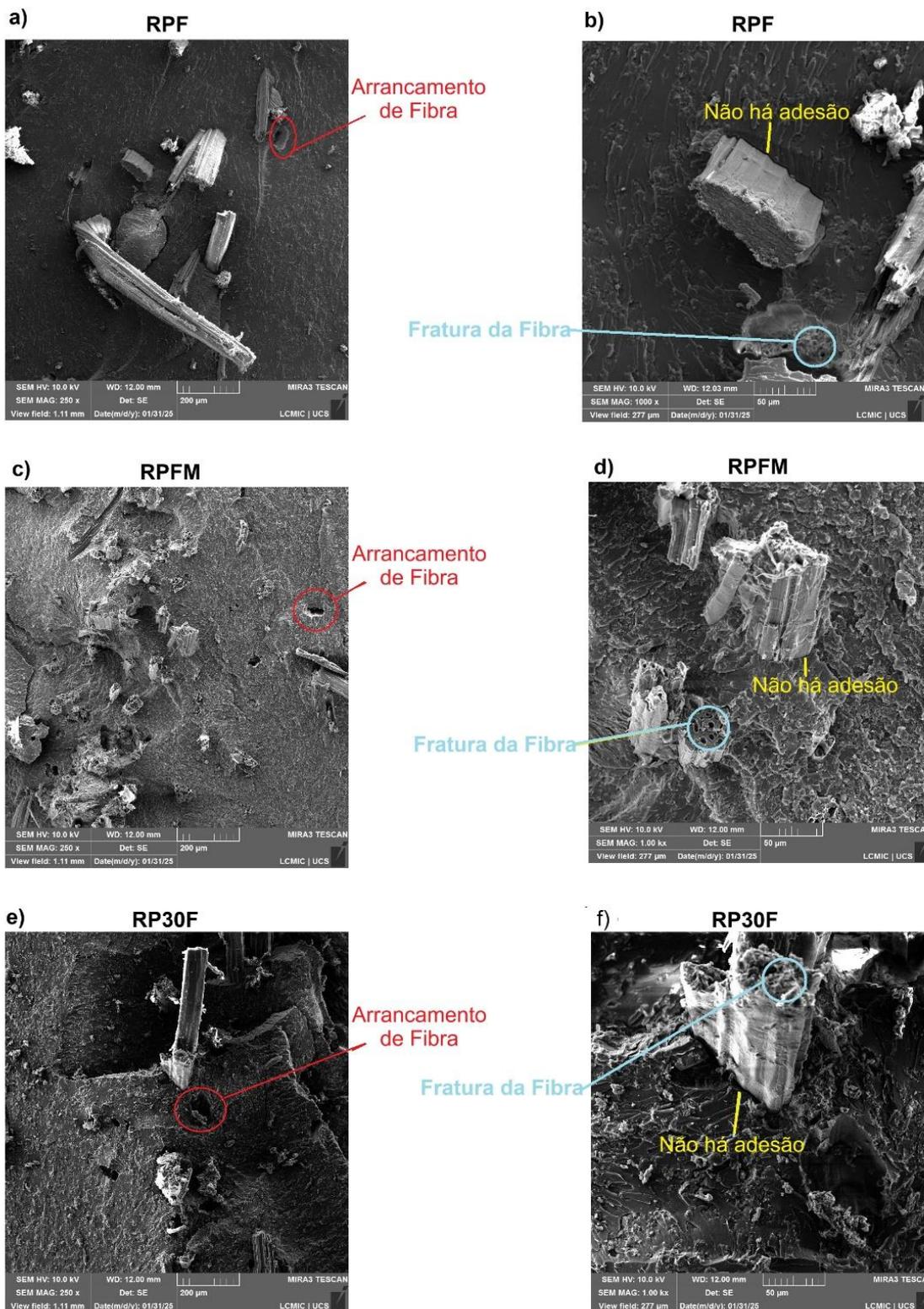
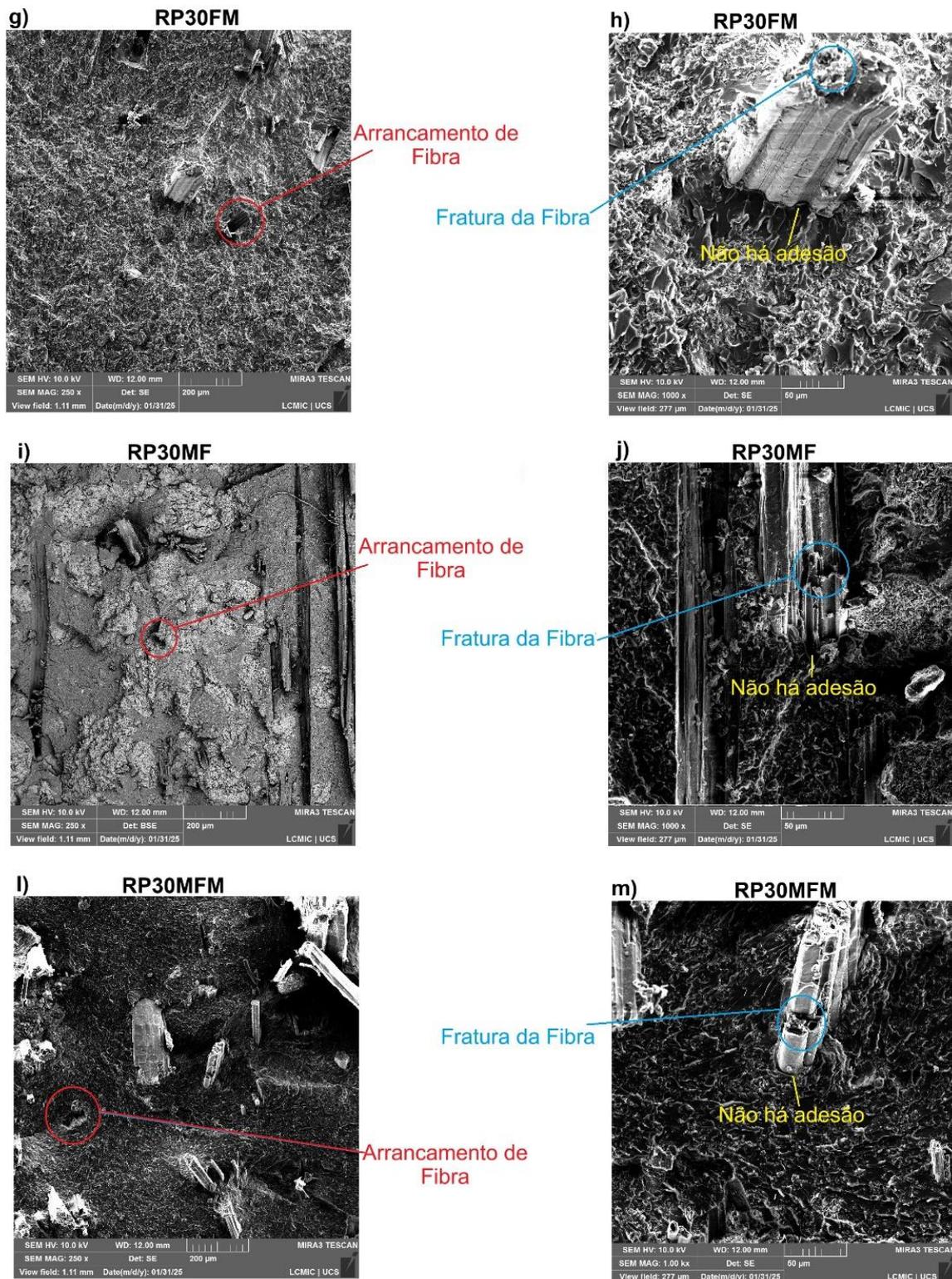


Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura das seções transversais da fratura de impacto das amostras RP30FM (g), RP30MF (i) e RP30MFM (j) com ampliação de 250 vezes e de 1000 vezes das amostras RP30FM (h), RP30MF (j) e RP30MFM (m)



## 5 CONCLUSÕES

Através das análises de infravermelho, DRX e termogravimétrica foi possível confirmar a modificação da argila 30 com o silano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propila (MPS). Embora valores similares de espaçamento basal tenham sido verificados pela técnica de DRX, a funcionalização foi confirmada através do aparecimento de bandas características no FTIR e dos eventos de perda de massa mostrados pela 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 RP30 indicando um aumento da estabilidade térmica dos compósitos preparados com as argilas em comparação à resina pura.

A silanização da fibra de rami foi confirmada através da técnica de FTIR, onde foram observados picos de desidratação induzidos pelo processo de silanização além do surgimento de picos relacionadas as ligações de Si-O-Celulose e Si-O-Si. A análise de TGA revelou que a silanização promove um aumento na estabilidade térmica da fibra.

O teste de densidade mostrou que a adição da fibra e da argila não influenciam na densidade final do compósito, e o teste de absorção d'água demonstrou que a adição da fibra acarreta um aumento na absorção d'água e que a silanização não tem influência neste comportamento. O teste de flexão e impacto mostram que a adição da fibra natural aumenta a resistência do impacto mas, também revela, que a silanização não promove alteração neste comportamento.

A análise termogravimétrica nos compósitos multi-escala revela que a silanização combinada com a adição da argila, promove um aumento na estabilidade térmica do material de até 7,21%. Estes dados foram corroborados com o ensaio de

DMA que mostrou um aprimoramento nas temperaturas de onset, do pico do módulo de perda e do pico de Tan delta para os compósitos RP30FM, RP30MF e RP30MFM.

A análise das imagens obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS, revelou que a argila silanizada apresentou menor formação de aglomerados de argila. De maneira geral, as fibras ficaram aderidas à matriz durante o processo de fratura ao impacto, no entanto, houve também arrancamento das fibras e pouca adesão entre a matriz e a fibra, o que resultou em menores valores de resistência ao impacto.

Desta forma, pode-se concluir que a silanização em compósitos multi-escala promove um efeito de sinérgico entre os componentes, uma vez que os compósitos preparados sem a silanização apresentam uma estabilidade térmica reduzida quando comparado aos seus compósitos correlatos.

Para a aplicação em painéis automotivos, é possível avaliar que a densidade e a absorção de água dos compósitos fabricados com fibra de rami e argila apresentaram resultados que permitem sua utilização em painéis internos, devido ao desempenho superior em comparação com os compósitos reforçados com fibras sintéticas. No entanto, na avaliação de flexão e impacto, os valores encontrados foram inferiores aos indicados na literatura para aplicação automotiva, sendo necessário realizar estudos posteriores para ajustar a porcentagem de fibra e de argila para obtenção dos resultados esperados. Sendo assim, pode-se concluir que os compósitos de poliéster com fibra de rami e argila foram considerados potenciais para a indústria automobilística na fabricação de painéis automotivos.

## **5.1 Contribuição do trabalho**

Este estudo contribui com o fornecimento de dados e conhecimentos para o preenchimento da lacuna existente no estudo do efeito da silanização de fibra de rami e argila montmorilonita Cloisite® 30B em compósitos multi-escala de matriz poliéster. Enquanto estudos anteriores já haviam analisado a silanização dos reforços separadamente, este estudo revelou a existência de uma sinergia que ocorre quando silanizamos um dos componentes dos compósitos multi-escala.

Por meio das diversas análises realizadas, foi possível compreender a influência da silanização dos diferentes reforços nas propriedades mecânicas,

térmicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos e compósitos multi-escala. Através dos resultados obtidos, foi possível perceber que a silanização em compósitos multi-escala promove uma melhora significativa na sua capacidade térmica, sendo, portanto, resultados promissores para o estudo da fabricação de compósitos para aplicações automotivas contendo fibras naturais.

## **5.2 Possibilidades de trabalhos futuros**

Em trabalhos futuros, sugere-se a realização de ensaios com diferentes porcentagens de fibras com o intuito de estudar o efeito sinérgico da silanização nos compósitos multi-escala com maior teor de fibra incorporada e avaliar o comportamento nas propriedades mecânicas dos compósitos.

## REFERÊNCIAS

ACHARYA, P.; PAI, D.; PADMARAJ, N. H.; MAHESHA, G. T. Physical and thermomechanical characterization of unidirectional Helicteres isora fiber-reinforced polylactic acid bio-composites. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 1-14, 2024.

ALI, H.; DIXIT, S.; ALARIFI, S. Development and characterization study of bagasse with stubble reinforced polyester hybrid composite. **Journal Of King Saud University - Science**, v. 36, n. 7, p. 103231, 2024.

ALMACO. **COMPÓSITOS 1** – Materiais, processos, aplicações, desempenhos e tendências. São Paulo: Almaco, 2020. 584 p.

ALSHAHRANI, H.; PRAKASH, V.R. A. Mechanical, thermal, viscoelastic and hydrophobicity behavior of complex grape stalk lignin and bamboo fiber reinforced polyester composite. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 223, p. 851-859, 2022.

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.

ANOSIKE-FRANCIS, E. N.; UBI, P. A.; OBIANYO, I. I.; KALU-UKA, G. M.; BELLO, A.; OFEM, M. I.; OLORUNNISOLA, A. O.; ONWUALU, A. P. Mechanical and Thermomechanical Properties of Clay-Cowpea (*Vigna Unguiculata* Walp.) Husks Polyester Bio-Composite for Building Applications. **Applied Sciences**, v. 12, n. 2, p. 713, 2022.

ANSARI, A. A. Recent advances in thermoset resins for composite applications. **Composites Part B: Engineering**, 237, 109830, 2022.

ATHAWALE, A. A.; PANDIT, J. A. Unsaturated Polyester Resins, Blends, Interpenetrating Polymer Networks, Composites, and Nanocomposites: state of the art and new challenges. **Unsaturated Polyester Resins**, p. 1-42, 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**, [S.L.], v. 45, n. 1, p. 308-320, fev. 2013.

BAGGIO, A.; CRUZ, M. P. M.; GONÇALVES, G. M. B.; SANCHEZ, L. E. A. Obtenção de compósitos de baixa densidade e sua caracterização a partir do processo de laminação manual Hand Lay-Up com matriz poliéster insaturada reforçada com fibra de vidro. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 27, n. 2, p. 1-13, 27 fev. 2022.

BAJWA, D. S., BHATTACHARJEE, S. Current Progress, Trends and Challenges in the Application of Biofiber Composites by Automotive Industry. **Journal Of Natural Fibers**, [S.L.], v. 6, n. 13, p. 660-669, 06 nov. 2016.

BALADIVAKAR, S.; STARVIN, M.; RAJ, J. B. Mechanical and Thermal Characteristics of Hybrid Composites Fortified with Flax, Banyan, and Glass Fibers for Automobile Safety Applications. **Journal Of Natural Fibers**, [S.L.], v. 19, n. 17, p. 15392-15403, 22 set. 2022..

BERSHTEIN, V.; FAINLEIB, A.; EGOROVA, L.; GUSAKOVA, K.; GRIGORYEVA, O.; KIRILENKO, D.; KONNIKOV, S.; RYZHOV, V.; YAKUSHEV, P.; LAVRENYUK, N. The impact of ultra-low amounts of amino-modified MMT on dynamics and properties of densely cross-linked cyanate ester resins. **Nanoscale Research Letters**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 165-180, 8 abr. 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**, [S.L.], v. 630, p. 127625, dez. 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. **J Bio Tribo Corros** 6, 126 (2020)

BHONG, Mahesh et al. Review of composite materials and applications. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], p. 1-10, out. 2023.

BIJAISORADAT, O.; YUE, L.; MANAS-ZLOCZOWER, I.; MANUSPIYA, H. Wood flour-high density polyethylene composites: influence of silanization and esterification on mechanical properties. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 138, n. 15, p. 1-9, 31 out. 2020.

BIRON, Michel. Outline of the Actual Situation of Plastics Compared to Conventional Materials. **Thermoplastics And Thermoplastic Composites**, [S.L.], p. 1-30, 2018.

BLANCO, I. Design, Synthesis and Characterization of Hybrid Composite Materials. **Applied Sciences**, [S.L.], v. 13, n. 6, p. 3443, 8 mar. 2023.

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

CACCAMO, M. T.; MAVILIA, G.; MAVILIA, L.; LOMBARDO, D.; MAGAZÙ, S. Self-Assembly Processes in Hydrated Montmorillonite by FTIR Investigations. **Materials**, [S.L.], v. 13, n. 5, p. 1100, 2 mar. 2020.

CALLISTER Jr., W.D. e Rethwisch, D.G. (2016). **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC.

CAMPOS, B. M.; BOURBIGOT, S.; FONTAINE, G.; BONNET, F. Thermoplastic matrix-based composites produced by resin transfer molding: a review. **Polymer Composites**, [S.L.], v. 43, n. 5, p. 2485-2506, 11 mar. 2022.

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

CATARINA, G. A. S.; BORSOI, C.; ROMANZINI, D.; PIAZZA, D.; KUNST, S. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Development of acrylic-based powder coatings with incorporation of montmorillonite clays. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 134, n. 27, p. 45031, 13 mar. 2017.

CHEE, S. S.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O. Y.; FOUAD, H. 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.; JAWAID, M.; SULTAN, M.T.H.; ALOTHMAN, O. Y.; ABDULLAH, L. C. 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.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O. Y.; YAHAYA, R. 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 the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.L.], v. 45, p. 44-48, fev. 2013

CHO, D.; LEE, H. S.; HAN, S. O. Effect of Fiber Surface Modification on the Interfacial and Mechanical Properties of Kenaf Fiber-Reinforced Thermoplastic and Thermosetting Polymer Composites. **Composite Interfaces**, [S.L.], v. 16, n. 7-9, p. 711-729, jan. 2009.

CHOW, W. S.; NEOH, S. S. Dynamic mechanical, thermal, and morphological properties of silane-treated montmorillonite reinforced polycarbonate nanocomposites. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 114, n. 6, p. 3967-3975, 15 dez. 2009.

CHOWDARY, M. S.; RAGHAVENDRA, G.; KUMAR, M. S. R. N.; OJHA, S.; KIRAN, P. M.; PANCHAL, M. A comparison of the effect of nano clay addition on microstructures and mechanical properties of epoxy and polyester reinforced glass/sisal hybrid polymer composites. **Polymer Composites**, [S.L.], v. 43, n. 6, p. 3871-3879, 18 abr. 2022.

CHU, F.; YU, X.; HOU, Y.; MU, X.; SONG, L.; HU, W. A facile strategy to simultaneously improve the mechanical and fire safety properties of ramie fabric-reinforced unsaturated polyester resin composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 115, p. 264-273, 2018.

CORDIN, M.; BECHTOLD, T.; PHAM, T. Effect of fibre orientation on the mechanical properties of polypropylene–lyocell composites. **Cellulose**, [S.L.], v. 25, n. 12, p. 7197-7210, 11 out. 2018. Springer Science and Business Media LLC.

DEVARAJU, S.; ALAGAR, M. Unsaturated Polyester—Macrocomposites. **Unsaturated Polyester Resins**, [S.L.], p. 43-66, 2019.

DEVIREDDY, S. B. R.; BISWAS, S. Physical and mechanical behavior of unidirectional banana/jute fiber reinforced epoxy based hybrid composites. **Polymer Composites**, [S.L.], v. 38, n. 7, p. 1396-1403, 15 jul. 2015.

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

DUA, S.; KHATRI, H.; NAVEEN, J.; JAWAID, M.; JAYAKRISHNA, K.; NORRRAHIM, M.N.F.; RASHEDI, Ahmad. Potential of natural fiber based polymeric composites for

cleaner automotive component production -a comprehensive review. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 25, p. 1086-1104, jul. 2023.

FARSANE, M.; SOUFIA, L.; ANOUAR, A.; CHAH, S.; DAGDAG, S.; BOUZZIRI, M. A review of measuring the gelation time in unsaturated polyester resins. **Materiali in tehnologije**, v. 56, n. 3, p. 323-329, 2022.

FERRAZ, R. L. S.; COSTA, F. X.; NUNES J., E. S.; BELTRÃO, N. E. M.; MEDEIROS, S. S. Potencialidades, perspectivas e particularidades da cultura do rami para o semiárido. In: COSTA, F. X.; BELTRÃO, N. E. M. Oleaginosas e fibrosas cultivadas no nordeste brasileiro. João Pessoa: **Eduepb**, 2020. Cap. 8. p. 360-407

FERREIRA, M. V. F.; NEVES, A. C. C.; OLIVEIRA, C. G.; LOPES, F. P. D.; MARGEM, F. M.; VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Thermogravimetric characterization of polyester matrix composites reinforced with eucalyptus fibers. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 6, n. 4, p. 396-400, out. 2017.

FRIEDRICH, K.; ALMAJID, A. A. Manufacturing aspects of advanced polymer composites for automotive applications. **Applied Composite Materials**, v. 20, n. 2, p. 107-128, 2013.

FURTADO, S. C. R.; SILVA, A. J.; ALVES, C.; REIS, Luís; FREITAS, Manuel; FERRÃO, Paulo. CHAPTER 6. Natural Fibre Composites: automotive applications. **Green Chemistry Series**, [S.L.], p. 118-139, 2012.

GAPSARI, F.; MUDJIB S. A.; THESYA, M. P.; JULIANO, H.; DJAKFAR, L.; HANDAJANI, R. P.; BUDIO, S. P.; JUWONO, P. T.; JAGADEESH, P.; RANGAPPA, S. M. Influence of calcium carbonate fillers on pine fiber reinforced polyester composites. **Polymer Composites**, [S.L.], v. 43, n. 7, p. 4306-4317, 29 abr. 2022.

GHARBI, A.; HASSEN, R. B.; BOUFI, S. Composite materials from unsaturated polyester resin and olive nuts residue: the effect of silane treatment. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 62, p. 491-498, dez. 2014.

GOGOI, R.; TYAGI, A. K. Surface Modification of Jute Fabric by Treating with Silane Coupling Agent for Reducing Its Moisture Regain Characteristics. **Journal Of Natural Fibers**, [S.L.], v. 18, n. 6, p. 803-812, 27 ago. 2019.

GOPALAN, V.; INGLE, A.; MANNAYEE, G.; PRAGASAM, V.; KAZI, A. A.; DAM, R. The effect of fiber size on tensile characteristics of natural-fiber-reinforced composites. **Emerging Materials Research**, [S.L.], v. 8, n. 3, p. 426-433, 1 set. 2019.

GUDAPATI, S. P. K.; KRISHNA, C. V.; PRASAD, A.V. R. Effect of nano clay on tensile and flexural properties of vakka fiber polyester composites. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 18, p. 2032-2035, 2019.

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

HA, S. R.; RHEE, K. Y.; KIM, H. C.; KIM, J. T. Fracture performance of clay/epoxy nanocomposites with clay surface modified using 3-aminopropyltriethoxysilane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 313, p. 112-115, 2008.

HAMDAN, M.H.M.; SIREGAR, J.P.; AHMAD, M.R.; ASGHAR, A.; TEZARA, C.; JAMILUDDIN, J.; ZALINAWATI, M. Characterisation of the woven fabric of jute, ramie and roselle for reinforcement material for polymer composite. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 1705- 1710, 2021

HAN, M.; XU, C.; GUAN, B.; HU, Y.; KAZLAUSKAS, R. J.; LI, X.; NI, Y. Enhanced thermal stability of the  $\beta$ -galactosidase BgaB from *Bacillus circulans* by cyclization mediated via SpyTag/SpyCatcher interaction and its use in galacto-oligosaccharides

synthesis. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 222, p. 2341-2352, dez. 2022.

HANAN, U. A.; HASSAN, S. A.; WAHIT, M. U.; BINOJ, J. S.; MANSINGH, B. B.; GOH, K. L. Experimentation, optimization, and predictive analysis of compressive behavior of montmorillonite nano-clay/unsaturated polyester composites. **Polymer Composites**, [S.L.], v. 44, n. 1, p. 241-251, 13 set. 2022.

HARIS, N. I. N.; ILYAS, R. A.; HASSAN, M. Z.; SAPUAN, S. M.; AFDZALUDDIN, A.; JAMALUDIN, K. R.; ZAKI, S. A.; RAMLIE, F. Dynamic Mechanical Properties and Thermal Properties of Longitudinal Basalt/Woven Glass Fiber Reinforced Unsaturated Polyester Hybrid Composites. **Polymers**, [S.L.], v. 13, n. 19, p. 3343, 29 set. 2021.

HE, H.; TAO, Q.; ZHU, J.; YUAN, P.; SHEN, W.; YANG, Shuqin. Silylation of clay mineral surfaces. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 71, p. 15-20, jan. 2013.

HE, H.; ZHOU, Q.; FROST, R. L.; WOOD, B. J.; DUONG, L. V.; KLOPROGGE, J. T. A X-ray photoelectron spectroscopy study of HDTMAB distribution within organoclays. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 66, n. 4-5, p. 1180-1188, abr. 2007.

HERMANSON, G. T. Silane Coupling Agents. **Bioconjugate Techniques**, [S.L.], p. 535-548, 2013.

HUANG, J.; LI, K.; LIU, H.; DING, L.. Bifunctional Porous SiO<sub>2</sub>Complex Nanoparticles with Properties of Enzymatic Catalysis and Optical Oxygen Sensing. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], v. 29, n. 9, p. 1871-1878, maio 2015.

IDICULA, M.; MALHOTRA, S. K.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. 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.

IDICULA, M.; NEELAKANTAN, N. R.; OOMMEN, Z.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. A study of the mechanical properties of randomly oriented short banana and sisal hybrid fiber reinforced polyester composites. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 96, n. 5, p. 1699-1709, 24 mar. 2005.

INVERNIZZI, C.; ROVETTA, T.; LICCHELLI, M.; MALAGODI, M. Mid and Near-Infrared Reflection Spectral Database of Natural Organic Materials in the Cultural Heritage Field. **International Journal Of Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 2018, p. 1-16, 1 out. 2018.

IRULLAPPASAMY, Sankar; RAVINDRAN, D.. Combined effect of nano clay and fibre surface treatment on mechanical behaviours of Palmyra fruit fibre/MMT clay reinforced polyester hybrid composite. **International Journal Of Computer Aided Engineering And Technology**, [S.L.], v. 10, n. 1/2, p. 26, 2018.

ISA, M. R. M.; HASSAN, A.; NORDIN, N. A.; THIRMIZIR, M. Z. A.; ISHAK, Z. A. M. Mechanical, rheological and thermal properties of montmorillonite-modified polyhydroxybutyrate composites. **High Performance Polymers**, [S.L.], v. 32, n. 2, p. 192-200, mar. 2020.

ISHIDA, H; KOENIG, J. L. A fourier-transform infrared spectroscopic study of the hydrolytic stability of silane coupling agents on E-glass fibers. **Journal Of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, [S.L.], v. 18, n. 9, p. 1931-1943, set. 1980.

JAGADEESH, P.; PUTTEGOWDA, M.; RANGAPPA, S. M.; SIENGCHIN, S. A review on extraction, chemical treatment, characterization of natural fibers and its composites for potential applications. **Polymer Composites**, [S.L.], v. 42, n. 12, p. 6239-6264, 24 set. 2021.

JENISH, I.; SAHAYARAJ, A. F.; APPADURAI, M.; RAJ, E. F. I.; SURESH, P.; RAJA, T.; SALMEN, S. H.; ALFARRAJ, S.; MANIKANDAN, V. Fabrication and Experimental Analysis of Treated Snake Grass Fiber Reinforced with Polyester Composite.

**Advances In Materials Science And Engineering**, [S.L.], v. 2021, n. 1, p. 1-13, jan. 2021.

JIANG, L.; ZHOU, Y.; JIN, F. Design of short fiber-reinforced thermoplastic composites: a review. **Polymer Composites**, [S.L.], v. 43, n. 8, p. 4835-4847, 24 jun. 2022.

JOSHI, S.V; DRZAL, L.T; MOHANTY, A.K; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.L.], v. 35, n. 3, p. 371-376, mar. 2004.

KHALILI, H.; TLEMCANI, S. J.; MOUMOU, M.; KASSAB, Z.; SEHAQUI, H.; ABLOUH, E.; BOUHFID, R.; QAISS, A. E. K.; HASSANI, F. S. A.; ACHABY, M. E. Effect of Fabric Layering Sequence and Architecture on Mechanical Properties of Clay, Jute, and Glass Fibers Reinforced Polyester Laminated Hybrid Composites. **Journal Of Natural Fibers**, [S.L.], v. 19, n. 17, p. 15531-15540, 12 out. 2022.

KIM, P. J.; LEE, D. \G. Surface quality and shrinkage of the composite bus housing panel manufactured by RTM. **Composite Structures**, [S.L.], v. 57, n. 1-4, p. 211-220, jul. 2002. Elsevier BV.

KORONIS, G.; SILVA, A.. Eco-impact assessment of a hood made of a ramie reinforced composite. **Green Composites For Automotive Applications**, [S.L.], p. 99-114, 2019. Elsevier.

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

KUSMONO K.; HESTIAWAN, H.; JAMASRI, J. The water absorption, mechanical and thermal properties of chemically treated woven fan palm reinforced polyester

composites. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 4410-4420, maio 2020.

LI, M.; PU, Y.; THOMAS, V. M.; YOO, C. G.; OZCAN, S.; DENG, Y.; NELSON, K.; RAGAUSKAS, A. J. Recent advancements of plant-based natural fiber–reinforced composites and their applications. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 200, p. 108254, nov. 2020.

LIN, Y.; SONG, M.; STONE, C. A.; SHAW, S. J. A comprehensive study on the curing kinetics and network formation of cyanate ester resin/clay nanocomposites. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 552, p. 77-86, jan. 2013.

LOOS, M. Composites. **Carbon Nanotube Reinforced Composites**, [S.L.], p. 37-72, 2015.

LU, N.; OZA, S. Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: effect of two different chemical modifications. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 44, n. 1, p. 484-490, jan. 2013.

MARKETS AND MARKETS. Natural Fiber Composites Market by Type (Flax, Kenaf, Hemp), Resin Type (PP, PE, PA), Manufacturing Process (Injection Molding, Compression Molding), End-use Industry (Automotive, Building & Construction) Region - **Global Forecast** to 2028. 2023. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/natural-fiber-composites-market-90779629.html>. Acesso em: 29 jul. 2023.

MCADAM, C. P.; HUDSON, N. E.; LIGGAT, J. J.; PETHRICK, R. A. Synthesis and characterization of nylon 6/clay nanocomposites prepared by ultrasonication and in situ polymerization. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 108, n. 4, p. 2242-2251, 7 fev. 2008.

MEKONEN, B. A.; BOGALE, T. M. Experimental investigation of tensile, flexural and hardness properties of polyester resin echinatus fiber reinforced composite material. **Engineering Solid Mechanics**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 151-162, 2023.

MITTAL, G.; DHAND, V.; RYU, J. I.; RHEE, K. Y.; KIM, H.; JUNG, D. H. Fabrication of Modified MMT/Glass/Vinylester Multiscale Composites and Their Mechanical Properties. **Journal Of Nanomaterials**, [S.L.], v. 2015, p. 1-9, 2015.

MONJARÁS-ÁVILA, A. J.; SANCHEZ-OLIVARES, G.; CALDERAS, F.; MORENO, L.; ZAMARRIPA-CALDERÓN, J.; CUEVAS-SUÁREZ, C. E.; RIVERA-GONZAGA, A. Sodium montmorillonite concentration effect on Bis-GMA/TEGDMA resin to prepare clay polymer nanocomposites for dental applications. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 196, p. 105755, out. 2020.

MUKESH; GODARA, S. S. Effect of chemical modification of fiber surface on natural fiber composites: a review. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 18, p. 3428-3434, 2019.

NAVEEN, J.; JAWAID, M.; ZAINUDIN, E.s.; SULTAN, Mohamed T.H.; YAHAYA, R.; MAJID, M.s. Abdul. Thermal degradation and viscoelastic properties of Kevlar/Cocos nucifera sheath reinforced epoxy hybrid composites. **Composite Structures**, [S.L.], v. 219, p. 194-202, jul. 2019.

NAYAK, S.; KHUNTIA, S. K.; MOHANTY, S. D.; MOHAPATRA, J. Investigation and Fabrication of Thermo-mechanical Properties of Ceiba Pentandra Bark Fiber/Poly (Vinyl) Alcohol Composites for Automobile Dash Board and Door Panel Applications. **Journal Of Natural Fibers**, [S.L.], v. 19, n. 2, p. 450-462, 1 abr. 2020.

NEGAWO, T. A.; POLAT, Y.; BUYUKNALCACI, F. N.; KILIC, A.; SABA, N.; JAWAID, M. Mechanical, morphological, structural and dynamic mechanical properties of alkali treated Ensete stem fibers reinforced unsaturated polyester composites. **Composite Structures**, [S.L.], v. 207, p. 589-597, jan. 2019.

NETO, J. S.; LIMA, R. A. A.; CAVALCANTI, D. K. K.; SOUZA, J. P. B.; AGUIAR, R. A. A.; BANEJA, M. D. Effect of chemical treatment on the thermal properties of hybrid

natural fiber-reinforced composites. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 136, n. 10, p. 47154, 12 out. 2018.

NEVES, R. M.; ORNAGHI, H. L.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Recent studies on modified cellulose/nanocellulose epoxy composites: A systematic review. **Carbohydrate Polymers**, p. 117366, 2020.

OLLIER, R.; RODRIGUEZ, E.; ALVAREZ, V. Unsaturated polyester/bentonite nanocomposites: influence of clay modification on final performance. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.L.], v. 48, p. 137-143, maio 2013.

OUARHIM, W.; ZARI, N.; BOUHFID, R.; QAISS, A. E. K Mechanical performance of natural fibers–based thermosetting composites. **Mechanical And Physical Testing Of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites And Hybrid Composites**, [S.L.], p. 43-60, 2019.

PAGLICAWAN, M.; EMOLAGA, C.; SUDAYON, J. M. B.; CUSTODIO, C. L. Influence of Abaca Fiber on the Performance of Abaca-Glass Fiber Reinforced Polymer Composites. **Conference Series: Materials Science and Engineering**, [S.L.], v. 1250, n. 1, p. 012004, 1 jul. 2022.

PANAHI, P.; KHORASANI, S. N.; KOOCHAKI, M. S.; DINARI, M.; DAS, O.; NEISIANY, R. E. Synthesis of Cloisite 30B-acrylamide/acrylic acid nanogel composite for self-healing purposes. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 210, p. 106174, set. 2021.

PARK, H.; KIM, G.; HA, C. Preparation and characterization of biodegradable aliphatic polyester/thermoplastic starch/organoclay ternary hybrid nanocomposites. **Composite Interfaces**, [S.L.], v. 14, n. 5-6, p. 427-438, jan. 2007.

PARK, S.; KIM, B.; SEO, D.; RHEE, K.; LYU, Y.. Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 526, n. 1-2, p. 74-78, nov. 2009.

PAVLACKY, E.; WEBSTER, D. C. Polymer/clay nanocomposite plasticization: elucidating the influence of quaternary alkylammonium organic modifiers. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 129, n. 1, p. 324-333, 9 nov. 2012.

PEREIRA, J. M. C. **Desenvolvimento e fabrico de compósitos de matriz polimérica com fibras naturais**. 2017. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Instituto Politécnico de Leiria, Leiria, 2017.  
polymer composites for automotive applications. **Applied Composite Materials**, v. 20, n. 2, p. 107-128, 2013.

PRIYANI, A. D.; PRABOWO, S.; JUWONO, A. L.; UJIANTO, O. The effect of clay and mixing conditions to fire resistant and mechanical property of unsaturated polyester – glass fiber composites by a vacuum bagging method. Iop **Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 432, p. 012047, 2018.

QIU, Y.; HU, C.; LI, J.; LIN, X.; ZHANG, W. In situ polymerization-hydrolysis-condensation of  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane in cell wall for improved physical properties of wood. **Industrial Crops And Products**, v. 202, p. 117051, 2023.

RAHARJO, W. W.; SOENOKO, R.; IRAWAN, Y. S.; SUPRAPTO, A. The Influence of Chemical Treatments on Cantala Fiber Properties and Interfacial Bonding of Cantala Fiber/Recycled High Density Polyethylene (rHDPE). **Journal Of Natural Fibers**, [S.L.], v. 15, n. 1, p. 98-111, 14 jun. 2017.

RAJINI, N; JAPPES, J. W.; RAJAKARUNAKARAN, S; JEYARAJ, P. Dynamic mechanical analysis and free vibration behavior in chemical modifications of coconut sheath/nano-clay reinforced hybrid polyester composite. **Journal Of Composite Materials**, v. 47, n. 24, p. 3105-3121, 2012.

RAMADAN, A. R.; ESAWI, A. M.K.; GAWAD, A. A. Effect of ball milling on the structure of Na<sup>+</sup>-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B). **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 47, n. 3-4, p. 196-202, fev. 2010.

RAMASUBBU, R.; MADASAMY, S. Fabrication of Automobile Component Using Hybrid Natural Fiber Reinforced Polymer Composite. **Journal Of Natural Fibers**, [S.L.], v. 19, n. 2, p. 736-746, 18 maio 2020.

RAMESH, M. Hemp, jute, banana, kenaf, ramie, sisal fibers. **Handbook Of Properties Of Textile And Technical Fibres**, [S.L.], p. 301-325, 2018.

RAMOS, C. (2006). **Materiais Compósitos Inteligentes**. Tese de Doutorado em Ciência da Engenharia. Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia, Porto.

RANA, S., PARVEEN, S., FANGUEIRO, R. Multiscale composites for aerospace engineering. **Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering**, 265–293, 2016.

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**, [S.L.], v. 17, n. 3, p. 812-820, jun. 2021.

RAVINDRAN, S.; SOZHAMANNAN, G.G.; VENKATACHALAPATHY, V. S .K. Mechanical and water absorption behaviour on silane treated jute fiber based natural composites. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 68, p. 2134-2141, 2022.

REHMAN, W. U.; REHMAN, A. U.; SHARIF, Q. M.; YAMIN, A. Exfoliation characteristics of Swat vermiculite clay and its application in the preparation of lightweight composite panels. **Construction and Building Materials**, v. 366, p. 130200, 2023.

REHMAN, S. U.; JAVAID, S.; SHAHID, M.; GUL, I. H.; RASHID, B.; SZCZEPANSKI, C. R.; NAVEED, M.; CURLEY, S. J. Polystyrene-Sepiolite Clay Nanocomposites with Enhanced Mechanical and Thermal Properties. *Polymers*, [S.L.], v. 14, n. 17, p. 3576, 30 ago. 2022.

RIBEIRO FILHO, S. L. M.; THOMAS, C.; DURÃO, L. M. P.; CHRISTOFORO, A. L.; BOWEN, C.; SCARPA, F.; PANZERA, T. H. Ultrasonic pulse velocity and physical

properties of hybrid composites: a statistical approach. **Hybrid Advances**, [S.L.], v. 2, p. 100024, abr. 2023.

ROMANZINI, D.; ORNAGHI, H. L. J.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Preparation and characterization of ramie-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. **Materials Research**, 15(3), 415–420, 2012.

ROMANZINI, D., LAVORATTI, A.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Caracterização da fibra de ramie para utilização em compósitos poliméricos. In: **Congresso brasileiro de polímeros**, 11., 2011, Campos do Jordão. Anais [...]. Campos do Jordão: Cbpol, 2011a.

ROMANZINI, D.; LAVORATTI, A.; ORNAGHI, H. L.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites. **Materials & Design**, v. 47, p. 9-15, 2013.

ROMANZINI, D.; PORTELLA, E. H.; ORNAGHI, H. L. J.; AMICO, S. C.; Zattera, A. J. Influência do comprimento e do teor de fibra em compósitos poliméricos híbridos (vidro/ramie) moldados por RTM. In: **Congresso brasileiro de polímeros**, 11., 2011, Campos do Jordão. Anais [...]. Campos do Jordão: Cbpol, 2011b.

ROMANZINI, D.; CUTTICA, F.; FRACHE, A.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Thermal and fire retardancy studies of clay-modified unsaturated polyester/glass fiber composites. **Polymer Composites**, [S.L.], v. 38, n. 12, p. 2743-2752, 19 nov. 2015.

ROMANZINI, Daiane. **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) - Curso de Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ROMANZINI, D.; FRACHE, A.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Effect of clay silylation on curing and mechanical and thermal properties of unsaturated

polyester/montmorillonite nanocomposites. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, [S.L.], v. 87, p. 9-15, dez. 2015

ROMANZINI, D.; PIROLI, V.; FRACHE, A.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: influence of silylation on the morphology of clay/unsaturated polyester nanocomposites. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 114, p. 550-557, set. 2015.

SABARINATHAN, P.; RAJKUMAR, K.; ANNAMALAI, V.e.; VISHAL, K. Characterization on chemical and mechanical properties of silane treated fish tail palm fibres. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 163, p. 2457-2464, nov. 2020.

SANTHI, K. A.; SRINIVAS, C.; KUMAR, R. A. Experimental investigation of mechanical properties of Jute-Ramie fibres reinforced with epoxy hybrid composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 39, p. 1309-1315, 2021

SAYAM, A., RAHMAN, A. N. M. M., RAHMAN, M.S. A review on carbon fiber-reinforced hierarchical composites: mechanical performance, manufacturing process, structural applications and allied challenges. **Carbon Letters**, v. 32, p. 1173–1205 2022.

SEVER, K.; SARIKANAT, M.; SEKI, Y.; ERKAN, G.; ERDOĞAN, Ü. H. The Mechanical Properties of  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxy silane-treated Jute/Polyester Composites. **Journal Of Composite Materials**, [S.L.], v. 44, n. 15, p. 1913-1924, 12 fev. 2010.

SHANMUGAM, D.; THIRUMURUGAN, R.; THIRUCHITRAMBALAM, M.; LATHA, C.; MAHESHKUMAR, B. Experimental investigation on the mechanical, thermal and acoustic characteristics of cellulose/synthetic fiber/nano clay hybrid composites: influence of treatment, moisture and layering pattern. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.L.], v. 168, p. 107497, maio 2023.

SHEN, W.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; FROST, R. L. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 313, n. 1, p. 268-273, set. 2007.

SHIEH, J.; HSU, T. J. Curing of unsaturated polyester resins: effect of surface treatment of particulates. **Polymer Engineering & Science**, [S.L.], v. 32, n. 5, p. 335-343, mar. 1992.

SHIH, Y.; CHANG, W.; LIU, W.; LEE, C.; KUAN, C.; YU, Y. Pineapple leaf/recycled disposable chopstick hybrid fiber-reinforced biodegradable composites. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [S.L.], v. 45, n. 4, p. 2039-2046, jul. 2014.

SHOAIB, M.; LATIF, Z.; ALI, M.; AL-GHAMDI, A.; ARSHAD, Z.; WAGEH, S. Room Temperature Synthesized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Two-Folds Enhanced Mechanical Properties of Unsaturated Polyester. **Polymers**, [S.L.], v. 15, n. 4, p. 934, 13 fev. 2023.

SIMONASSI, N. T.; MONTEIRO, S. N.; DIAS, A. C. M.; ALBUQUERQUE, D. G.; PALOZI, M. D.; VERAS, M. C.; SOUZA, M. P.; FREITAS, V. S. S. Ensaio izod de compósitos de matriz epóxi reforçado com tecido de rami. **Anais do Congresso Anual da Abm**, [S.L.], p. 900-908, set. 2017.

SINGH, T.; KUMAR, N.; ASHOK., J. R.; GREWAL, J. S.; PATNAIK, A.; FEKETE, G. Natural fiber reinforced non-asbestos brake friction composites: influence of ramie fiber on physico-mechanical and tribological properties. **Materials Research Express**, [S.L.], v. 6, n. 11, p. 115701, 27 set. 2019.

SIVASUBRAMANIAN, P.; MAYANDI, K; SANTULLI, C.; ALAVUDEEN, A.; RAJINI, N. Effect of Fiber Length on Curing and Mechanical Behavior of Pineapple Leaf Fiber (PALF) Reinforced Natural Rubber Composites. **Journal Of Natural Fibers**, [S.L.], v. 19, n. 11, p. 4326-4337, 22 dez. 2020.

SOUZA, V. S.; BIANCHI, O.; LIMA, M. F. S.; MAULER, R. S. Morphological, thermomechanical and thermal behavior of epoxy/MMT nanocomposites. **Journal of non-crystalline solids**, v. 400, p. 58-66, 2014.

STUCK, M.; KRENZ, I.; KÖKELSUM, B. S.; BOYE, S.; VOIT, B.; LORENZ, R. Improving glass transition temperature of unsaturated polyester thermosets: conventional unsaturated polyester resins. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 138, n. 6, p. 49825, 27 ago. 2020

SU, L.; TAO, Q.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P. ZHU, R. Silylation of montmorillonite surfaces: dependence on solvent nature. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 391, p. 16-20, fev. 2013.

SUBRAMANIYAN, S. P.; IMAM, M. A.; PRABHAKAR, P. Fiber packing and morphology driven moisture diffusion mechanics in reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 226, p. 109259, dez. 2021.

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

TANG, P.; ZHANG, Z.; GUO, C.; ZENG, S.; CHEN, P.; XU, Y.; NIE, W.; ZHOU, Y. Layered Montmorillonite/3D Carbon Nanotube Networks for Epoxy Composites with Enhanced Mechanical Strength and Thermal Properties. **Acs Applied Nano Materials**, [S.L.], v. 5, n. 6, p. 8343-8352, 2 jun. 2022.

TONG, L.; WANG, X.; TONG, J.; YI, X.; LIU, X.; RUDD, C. Re-use of jute fiber hybrid nonwoven breather within laminated composite applications: a case study. **Sustainable Materials And Technologies**, [S.L.], v. 36, p. 1-11, jul. 2023.

UDDIN, F. Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization. In: **Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications. Malaysia: Intechopen**, 2018. p. 1-23.

UDHAYAKUMAR, A; MAYANDI, K; RAJINI, N; DEVI, R. K.; MUTHUKANNAN, M; MURALI, M; ISMAIL, S.; MOHAMMAD, O. F.; AL-LOHEDAN, A. H. Effect of chemical treatment on physico-chemical properties of a novel extracted cellulosic *Cryptostegia grandiflora* fiber \*. **Materials Research Express**, [S.L.], v. 10, n. 7, p. 075508, 1 jul. 2023.

UYANIK, M. C.; ERTURK, A. T. Recent Developments of Natural Fibres: natural fibre biocomposites, treatments, and characterizations. **Journal Of Physics: Conference Series**, [S.L.], v. 2549, n. 1, p. 012001, 1 jul. 2023.

UZOMA, A. E.; NWAECHE, C. F.; AL-AMIN, M.; MUNIRU, O. S.; OLATUNJI, O.; NZEH, S. O. Development of Interior and Exterior Automotive Plastics Parts Using Kenaf Fiber Reinforced **Polymer Composite**. *Eng*, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 1698-1710, 17 jun. 2023.

VARMA, I.K.; GUPTA, V.B.; SINI, N.K.. 2.19 Thermosetting Resin – Properties. **Comprehensive Composite Materials II**, [S.L.], p. 401-468, 2018.

VENKATARAJAN, S.; SUBBU, C.; ATHIJAYAMANI, A.; MUTHURAJA, R. Mechanical properties of natural cellulose fibers reinforced polymer composites– 2015–2020: A review. **Materials Today: Proceedings**, 2021.

VIJAY, R; MANOHARAN, S.; ARJUN, S.; VINOD, A.; SINGARAVELU, D. L. Characterization of Silane-Treated and Untreated Natural Fibers from Stem of *Leucas Aspera*. **Journal Of Natural Fibers**, [S.L.], v. 18, n. 12, p. 1957-1973, 11 jan. 2020.

WAN, C.; BAO, X.; ZHAO, F.; KANDASUBRAMANIAN, B.; DUGGAN, M. P. Morphology and properties of silane-modified montmorillonite clays and clay/PBT composites. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 110, n. 1, p. 550-557, 5 out. 2008.

WIDJONARKO, D. M.; JUMINA, J.; KARTINI, I.; NURYONO, N. Phosphonate Modified Silica for Adsorption of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II). **Indonesian Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 14, n. 2, p. 143-151, 25 jul. 2014.

WU, H.; ORTIZ, R.; KOO, J. H. Rubber toughened flame retardant (FR) polyamide 11 nanocomposites Part 2: synergy between multi-walled carbon nanotube (mwnt) and mmt nanoclay. **Flame Retardancy And Thermal Stability Of Materials**, [S.L.], v. 2, n. 1, p. 19-29, 1 jan. 2019.

XIE, H.; MENG, H.; WU, L.; LI, B.; DUBOIS, P. In-situ synthesis, thermal and mechanical properties of biobased poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)/montmorillonite (PEF/MMT) nanocomposites. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 121, p. 109266, dez. 2019.

XIE, Y.; HILL, C. A.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: a review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.L.], v. 41, n. 7, p. 806-819, jul. 2010

YAN, L.; XU, H. Lightweight composite materials in automotive engineering: state-of-the-art and future trends. *Alexandria Engineering Journal*, [S.L.], v. 118, p. 1-10, abr. 2025.

ZHANG, M.; Ding, P.; Fu, L.; Qu, F.; Structural characterization and related properties of EVA/ZnAl-LDH nanocomposites prepared by melt and solution intercalation. **Material Chemistry and Physics**, 109, 206-211, 2008.