

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO TERMOMECÂNICO DA RESINA**  
**POLIÉSTER/NANOPARTÍCULAS DE HALOISITA COM ADITIVO**  
**RETARDANTE DE CURA**

**GEOVANNI DA COSTA VIEIRA**

**MANAUS/AM**  
**2022**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**GEOVANNI DA COSTA VIEIRA**

**ESTUDO TERMOMECÂNICO DA RESINA  
POLIÉSTER/NANOPARTÍCULAS DE HALOISITA COM ADITIVO  
RETARDANTE DE CURA**

**ORIENTADOR: PROF. DR. RANNIER MARQUES MENDONÇA**

Trabalho de conclusão de curso para  
obtenção de título superior em Engenharia  
de Materiais pela Faculdade de Tecnologia  
da Universidade Federal do Amazonas

**MANAUS/AM**  
**2022**

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

V658e Vieira, Geovanni Da Costa  
Estudo termomecânico da resina poliéster/nanopartículas de haloisita com aditivo retardante de cura. / Geovanni Da Costa Vieira . 2022  
78 f.: il.; 31 cm.

Orientador: Rannier Marques Mendonça  
TCC de Graduação (Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Nanopartículas de haloisita. 2. Resina Poliéster. 3. Cinética de cura. 4. Aditivo retardante de cura. 5. Pericarpo do cupuaçu. I. Mendonça, Rannier Marques. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

## *Dedicatória*

Dedico este trabalho aos meus pais, Julio Cesar Rosas Vieira e Karine da Costa Vieira, e aos meus irmãos, pelo amor, paciência e apoio incondicional, não apenas na realização deste trabalho, mas em todos os momentos.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar agradeço a Deus que foi quem me sustentou me dando forças todos os dias para chegar a esta etapa da minha vida!

Aos meus pais Julio Cesar Rosas Vieira e Karine Da Costa Vieira por toda as orientações e ensinamentos que me deram, além do apoio em cada etapa da minha vida!

Às minhas irmãs, Julie Anne, Geovana, Julia e meu irmão Caio Cesar que sempre estiveram ao meu lado me apoiando nesta jornada da graduação!

Ao meu orientador prof. Dr. Rannier Marques Mendonça, por me dar à oportunidade de ser seu orientando, pela confiança que depositou em mim na realização deste trabalho, por todos os conselhos e orientações. E mais que isso, pela amizade sempre demonstrada durante minha vida nesta universidade!

Ao Prof. Dr. Jean Andrade coordenador do curso de Engenharia de Materiais e os demais professores que tive na UFAM: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristina Gomes, Prof. Msc. Andrey Marcos, profa. Msc. Satomi, Profa.Msc. Márcia, Prof. Dr. Yurimiller, Prof. Dr. Marcos (Bocão), Prof. Dr. José Calado e Prof. Dr. Rafael Mancosu, profa. Dra. Virginia Mansanares, Giacon, Prof. Dr. Jaime Casanova, sem os quais não conseguiria chegar a esta etapa da minha formação em engenharia. A vocês deixo meu obrigado, e gratidão por passar os princípios para ser um Engenheiro de Materiais!

Aos meus amigos que a UFAM me presenteou : Carlos Yago, Carlos Wilker, David Coelho, Denys Costa, Hélder Evangelista, Anderson Silva, Daniel Esquerdo, Vitória Escote, Airton, Luana Vasconcelos, Geison, Antônio, Sr. Flávio e outros que contribuíram de alguma forma para meu crescimento profissional e à realização deste trabalho!

E a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho!

“Em todo o infinito, as forças estão em um equilíbrio perfeito e, portanto, a energia de um único pensamento pode determinar o movimento de Um universo”.

***Nikola Tesla***

## RESUMO

Neste trabalho realizou-se a adição de nanopartículas de haloísita na resina poliéster aditivada com pó da casca do cupuaçu para estudar a influência que a nanoargila teve sobre o comportamento térmico e mecânico deste compósito. A obtenção do pó da casca ocorreu por meio da cominuição da matéria-prima no moinho de bolas em torno de 12 horas e, por fim, o material moído foi passado na peneira com aberturas de: 75 µm (200 mesh). Obtendo-se cerca de 300g do pericarpo. Esse material passante foi utilizado como o retardante de cura da resina poliéster insaturada. Posteriormente, foram confeccionadas placas de compósitos de nanopartículas de haloísita em proporções em massa de 0 %, 1 %, 2% e 4 % adicionadas a resina poliéster insaturada aditivada com o pó da casca de cupuaçu. Para caracterização das propriedades termomecânicas do compósito obtido, realizou-se ensaio mecânico de tração, análises térmicas de TG e DSC, análise Óptica de MEV acoplada ao EDS para verificar a interface matriz/cargas na região de fratura do ensaio de tração e quantificação dos elementos químicos encontrados, e ensaio de Cinética de Cura para verificar a influência da nanoargila na cura da resina aditivada. Observou-se na análise MEV/EDS percebeu-se que não houve uma boa interação das interfaces das cargas em relação a matriz. Na análise de EDS identificou-se o elemento alumínio, característico da composição da nanopartícula de haloísita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). Para os corpos de provas com adição de nanopartículas de haloísita, todos apresentaram valores de tensão máxima acima cerca de 11 % a 19,2 % dos corpos de provas de Resina/Cupuaçu, porém sendo inferior ao polímero puro cerca de 8 % a 15 %. Na análise de TG e DSC não se observou variação significativa do processo de degradação térmica do poliéster/ retardante de cura com a adição de 1 %, 2 % e 4 % de nanopartículas. Na análise de Cinética de Cura observou-se que a composição com 4 % de nanopartícula de haloísita, teve uma energia de ativação mais elevada que as outras, em seguida um aumento da energia e após isso a redução da energia de ativação conforme a conversão aumentava, o que nos indica uma reação de aceleração. Este aumento durante o percurso da conversão deve-se à Nanoargila.

**PALAVRAS-CHAVE:** Haloísita, Nanoargila, Aditivo retardante cura, Cinética de cura, Resina Poliéster, Pericarpo cupuaçu, Compósito.

## ABSTRACT

In this work, the addition of halloysite nanoparticles was performed in the polyester resin additivated with powder from cupuaçu bark to study the influence that the nano clay had on the thermal and mechanical behavior of this composite. The attainment of the bark powder occurred through the comminution of the raw material in a ball mill for about 12 hours and, finally, the ground material was passed through a sieve with apertures of 75  $\mu\text{m}$  (200 mesh), obtaining about 300 g of pericarp. This passed material was used as the curing retardant of the unsaturated polyester resin. Subsequently, composite plates of halloysite nanoparticles were made in mass proportions of 0 %, 1 %, 2 % and 4 % added to unsaturated polyester resin additivated with cupuaçu shell powder. For characterization of the thermomechanical properties of the composite obtained, a mechanical tensile test, TG and DSC thermal analyses, SEM optical analysis coupled with EDS to verify the matrix/loads interface in the fracture region of the tensile test and quantification of the chemical elements found, and Curing Kinetics test to verify the influence of nano clay on the additive resin cure were performed. It was observed in the SEM/EDS analysis that there was not a good interaction of the interfaces of the fillers in relation to the matrix. In the EDS analysis the aluminum element was identified, characteristic of the Halloysite nanoparticle composition ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). For the specimens with added halloysite nanoparticles, all showed maximum stress values above about 11 % to 19.2 % of the Resin/Cupuaçu specimens, but lower than the pure polymer by about 8 % to 15 %. In the TG and DSC analysis no significant variation of the thermal degradation process of the polyester/cure retardant was observed with the addition of 1 %, 2 % and 4 % of nanoparticles. In the Cure Kinetics analysis it was observed that the composition with 4 % of halloysite nanoparticle, had a higher activation energy than the others, then an increase in energy and after that the reduction of activation energy as the conversion increased, which indicates to us an acceleration reaction. This increase during the conversion path is due to the Nano clay.

**KEY WORDS:** Halloysite, Nano Clay, Cure retardant additive, Cure kinetics, Polyester Resin, Cupuaçu Pericarp, Composite.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de condensação do ácido tereftálico com etileno glicol, formação da cadeia do poliéster. Fonte: Kinney,1967. ....	20
Figura 2. Reação genérica de obtenção de poliésteres. Fonte: Mendonça, 2018. ...	21
Figura 3. Esquema representativo do mecanismo de cura:(a) resina líquida (monômeros); (b) e (c) crescimento das cadeias poliméricas; (d) polímero reticulado Fonte: Rubio, 2002.....	22
Figura 4. Fruto de cupuaçu no Cupuaçuzeiro. Fonte: <a href="https://www.embrapa.br/busca-de-imagens/-/midia/3016001/fruto-de-cupuacu">https://www.embrapa.br/busca-de-imagens/-/midia/3016001/fruto-de-cupuacu</a> .acesso em setembro de 2021.....	30
Figura 5. a) Representação da estrutura química da Cafeína; b) Representação da estrutura química da teacrina. Fonte: Mendonça, 2018.....	31
Figura 6. Haloisita, Fonte: <a href="https://en.wikipedia.org/wiki/Halloysite#/media/File:Halloysite_variety_Indianaite_Hydrous_Aluminum_silicate_Bedford,_Lawrence_County,_Indiana_2770.jpg">https://en.wikipedia.org/wiki/Halloysite#/media/File:Halloysite_variety_Indianaite_Hydrous_Aluminum_silicate_Bedford,_Lawrence_County,_Indiana_2770.jpg</a> acesso em agosto de 2021. ....	32
Figura 7. Partículas de Haloisita por TEM ~700nm Fonte: Adaptado (Joussein et al., 2005).....	34
Figura 8. Diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas. Fonte: Denari 2012. ....	39
Figura 9. Resultados típicos de termogravimétrica - Curva TG Fonte: Haines, 2002	40
Figura 10. Gráfico composto: eventos térmicos na curva de DSC. Fonte: (Ionashiro & Giolito, 2005).....	41
Figura. 11 a). Casca do fruto do cupuaçu. ....	43
Figura 12. Fluxograma da obtenção do retardante de cura, preparação das placas (Compósito) e caracterizações.....	45
Figura 13. Exemplo de uma das placas preparadas (2% de cupuaçu, com 2% de nanopartículas). ....	46
Figura 14. Medidas dos Corpos de prova do ensaio de tração Fonte: ASTM D638, 2016.....	48
Figura 15. Imagens MEV de elétrons para a amostra de NPH1% em diferentes regiões e escala: (a) 100 µm, b) 50 µm e c) 10 µm.....	51

Figura 16. Imagem com a distribuição de elementos presentes no NPH1%: a) imagem de elétrons b) Imagem em camada de EDS c) EDS – elemento Oxigênio d) EDS-Carbono. ....	53
Figura 17. Imagens MEV de elétrons para a amostra de NPH2% em diferentes regiões e ampliações: (a) 100 µm, b) 50 µm e c) 10 µm). ....	54
Figura 18. Imagem com a distribuição de elementos presentes no NPH2%: a) imagem de elétrons b) Imagem em camada de EDS c) EDS – elemento Oxigênio d) EDS-Carbono. ....	56
Figura 19. Imagens MEV de elétrons para a amostra de NPH4%: em escalas (a) 100 µm, b) 50 µm e c) 10 µm). ....	57
Figura 20. Imagem com a distribuição de elementos presentes no NPH4%: a) imagem de elétrons b) Imagem em camada de EDS c) EDS – elemento Oxigênio d) EDS-Carbono e) EDS – Alumínio. ....	59
Figura 21. Imagens MEV de elétrons para a amostra de Resina poliéster com aditivo retardante de cura a 2 % de massa. em escala de (a) 10 µm. ....	60
Figura 22. Resistência à tração do poliéster puro e do poliéster com adição da casca do cupuaçu e com nanopartículas de haloisita. ....	61
Figura 23. Resultado das médias do módulo de elasticidade do poliéster puro e das misturas de poliéster mais com a casca do cupuaçu e nanopartículas de haloisita. ....	64
Figura 24. Análise termogravimétrica do poliéster puro. ....	65
Figura 25. Análise termogravimétrica do poliéster com 2 % de cupuaçu. ....	65
Figura 26. Análise de calorimetria exploratória diferencial do poliéster com %2 de pericarpo de cupuaçu. ....	67
Figura 27. Análise de calorimetria exploratória diferencial do poliéster puro. ....	67
Figura 28 Curva TGA/DTG e DSC para 1% de Haloisita. ....	68
Figura 29. curva TGA/DTG e DSC para 2% de haloisita. ....	69
Figura 30. curva TGA/DTG e DSC para 4% de haloisita. ....	70
Figura 31. Energia de ativação versus grau de conversão da resina de poliéster pura e da resina com adição dos aditivos (Cupuaçu e Nanopartículas de haloisita). ....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resumo e Classificação dos Principais Eventos Térmicos Fonte: (Denari, et. al, 2012).....	36
Tabela 2. Propriedades físicas medidas e técnicas relacionadas em Análise Térmica. Fonte: Bannach, 2011.....	38
Tabela 3. Fatores que afetam medidas de termogravimétricas Fonte: Denari 2012.	39
Tabela 4. Resultados obtidos da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a amostra de NHP1% em porcentagem de massa (%). .....	52
Tabela 5. Resultados obtidos da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a amostra de NHP2% em porcentagem de massa (%). .....	55
Tabela 6. Resultados obtidos da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a amostra de NHP4% em porcentagem de massa (%). .....	58
Tabela 7. Perda de Resistência comparado a Resina Pura. ....	63
Tabela 8. Ganho de Resistência comparado a Resina Aditivada. ....	63

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	25
Equação 2.....	26
Equação 3.....	26
Equação 4.....	27
Equação 5.....	27
Equação 6.....	27
Equação 7.....	28
Equação 8.....	28
Equação 9.....	28
Equação 10.....	70
Equação 11.....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS, FÓRMULAS E SIGLAS

%	Percentual
°C	Graus Célsius
$\alpha$	Grau de Conversão
ASTM	American Society for Testing and Materials
cm	Centímetro
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	Epalhamento de Energia Dispersiva
$e$	Logaritmo natural
$E$	Energia de Ativação
g	Gramma
GPa	GigaPascal
$\Delta H_{iso}$	Calor total da reação
$\Delta H_t$	Calor parcial da reação
$J$	Joule
$k$	Constante de Velocidade
$K$	Kelvin
Kg	Kilograma
LAMAC	Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos
$m$	Coeficiente angular
MEV	Microscopia Eletronica de Varredura
$min$	Minuto
$mJ$	Milijoule
$\mu m$	Micrometro
MPa	MegaPascal
nm	Nanometro
NPH1%	Nanopartículas de Haloisita a 1%
NPH2%	Nanopartículas de Haloisita a 2%
NPH4%	Nanopartículas de Haloisita a 4%
$n$	Ordem da reação
$p$	Ordem da reação
$R$	constante dos gases
$R^2$	Qualidade do Ajuste
RPI	Resina Poliéster Insaturada
S	Segundo
Tg	Termogravimetria

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>17</b>
2.1. Objetivo geral	17
2.2. Objetivo específico	17
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
3.1. Resinas	18
3.2. Resina Poliéster	18
3.2.1. Aspectos Históricos	18
3.2.2. Composição e polimerização da Resina Poliéster Insaturada	19
3.2.3. Reação de Cura do Poliéster	21
3.3. Aditivos para polímeros	23
3.4. Aditivo retardante de Cura	25
3.5. Mecanismo de conversão	26
3.6. Cinética de Cura	26
3.7. Cupuaçu	29
3.7.1. Cupuaçu como retardante de cura	30
3.8. Haloisita	31
3.8.1. Morfologia da Haloisita esferoidal	33
3.8.2. Nanopartículas de Haloisita como carga mineral	34
3.9. Análise térmica	35
3.9.1. Termogravimetria (Tg)	38
3.9.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	40
3.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
3.11. Espectroscopia Por Energia Dispersiva (EDS)	42
<b>4. METODOLOGIA</b>	<b>43</b>
4.1. Materiais	43
4.2. Processamento do material vegetal	44
4.3. Propriedades físicas do poliéster com adição do material vegetal e Nanopartículas de Haloisita	45
4.3.1. Análises Térmicas (TG/DSC)	46
4.3.2. Ensaio de Tração	47
4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV - EDS)	48
4.4. Cinética de cura do poliéster com adição do material vegetal	48
4.4.1. Método com Variação da Temperatura	49
<b>5. RESULTADOS</b>	<b>50</b>
5.1. Microscopia eletrônica de varredura - EDS	50
5.1.1. MEV/EDS para NPH1%	50
5.1.2. MEV/EDS para NPH2%	54

5.1.3.	MEV/EDS para NPH4%.....	57
5.1.4.	MEV Resina poliéster/ Aditivo retardante de cura (Cupuaçu 2%).....	60
<b>5.2.</b>	<b>Ensaio de Tração.....</b>	<b>60</b>
5.2.1.	Resistência à tração.....	60
5.2.2.	Módulo de elasticidade .....	63
	.....	64
<b>5.3.</b>	<b>Análise térmica .....</b>	<b>64</b>
5.3.1	Termogravimetria - Poliester puro e com Aditivo retardante de cura - cupuaçu 2% .....	64
5.3.2	DSC - Poliester puro e com aditivo retardante de cura - cupuaçu 2%.....	66
5.3.3	TGA/DSC – Nanopartículas de halosita a 1 %, 2 % e 4 % .....	67
<b>5.4.</b>	<b>Cinética de Cura .....</b>	<b>70</b>
5.4.1.	Energia de Ativação .....	70
<b>6.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>73</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>74</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Na literatura é reportado o estudo da utilização da casca (pericarpo) do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) como retardante de cura para a resina poliéster insaturada (Mendonça, 2018). O que torna interessante, visto que a aplicação de materiais vegetais tem gerado atenção da indústria química, especialmente a de polímeros, uma vez que esses materiais são a base de uma plataforma renovável, apresentam ampla disponibilidade e muitos são descartados como resíduos, o que os torna também de baixo custo (SAMARTH e MAHANWAR, 2015).

Em 2018, conforme Mendonça, com a adição da casca do cupuaçu na resina poliéster insaturada não foi observado alterações na temperatura de degradação e temperatura de transição vítrea do polímero curado. Quanto às propriedades mecânicas, os resultados obtidos no estudo mostraram que o módulo de elasticidade tampouco foi alterado, enquanto que houve redução de resistência mecânica do polímero com a adição do material vegetal na forma de partículas.

Tendo em vista os resultados obtidos na literatura e os estudos sobre nanoargilas, para a produção de compósito, onde a boa dispersão de cargas e/ou agentes de reforço de escala nanométrica confere melhores propriedades (Bourbigot, Devaux e Flambard, 2002; Callister, 2009). Como também, conferem controle da expansão térmica, retardamento de chama, modificações no que se refere às propriedades de condutividade térmica da matriz polimérica (Rothon, 1995; Ciminelli, 1988).

Este projeto terá como objeto de estudo a adição de nanopartículas de haloisita (um dos argilominerais do grupo da caulinita) em uma matriz de poliéster insaturada com a intenção de melhorar suas propriedades termomecânicas quando também utilizado a casca de cupuaçu como retardante de cura (Coelho e Santos, 2007).

É possível mensurar a investigação das propriedades termomecânicas do material (resina/retardante de cura), propondo a adição cargas inorgânicas.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Este trabalho tem como objetivo principal verificar as propriedades termomecânicas da resina poliéster/nanopartículas de haloisita com aditivo retardante de cura.

### **2.2. Objetivo específico**

- O estudo do efeito da adição de nanopartículas de haloisita mais o pericarpo do cupuaçu na cinética de conversão da resina poliéster insaturada;

- O estudo do efeito de variações de percentuais de nanopartículas de haloisita mais o pericarpo do cupuaçu nas propriedades térmicas da resina poliéster insaturada;

- O estudo do efeito de variações de percentuais de nanopartículas de haloisita mais o pericarpo do cupuaçu nas propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e resistência mecânica) da resina poliéster insaturada.

- Verificação por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV acoplado ao EDS (Espalhamento de Energia dispersiva) a distribuição e dispersão das nanopartículas, e das partículas do pó da casca de cupuaçu, a interface entre matriz polimérica e as cargas (nanopartículas e casca de cupuaçu), como também quantificar os elementos químicos encontrados no compósito.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Resinas**

O termo plástico, bastante utilizado nos dias atuais, é utilizado genericamente para designar um grupo de materiais que pode ser moldado pelo menos uma vez. O componente básico desses plásticos é a resina, um material que pode amolecer e fluir, e que ainda pode ser moldado.

A reação de polimerização pode ser iniciada devido à presença de iniciadores, luz ou calor, formando um material polimérico. Quando a reação de polimerização resulta em ligações cruzadas entre os componentes, o material resultante apresenta-se rígido e com boa resistência mecânica. Neste caso específico a resina é denominada de termofixa, não permitindo moldagens posteriores com o fornecimento de calor ou agentes químicos. As resinas termoplásticas, por outro lado, permitem moldagem posterior. Algumas resinas podem ser formadas por vários componentes para apresentar uma ou outra característica, ou vários tipos de comportamentos intermediários. As diferenças entre as resinas estão associadas com grupos específicos ligados à cadeia principal, os quais podem variar e estão diretamente relacionados com a propriedade final do produto (Tawfik et. al, 2003).

#### **3.2. Resina Poliéster**

##### **3.2.1. Aspectos Históricos**

A história mostra que os primeiros poliésteres saturados foram sintetizados por Berzelius, em 1847, a partir de ácido tartárico e glicerina. Em 1853, Berthelot sintetizou glicerol e ácido canfórico, e em 1836, Lorenzo o etileno glicol e ácido succínico. O poliéster foi preparado pela primeira vez em 1894 por Vorlander, que estudou maleatos de glicol. Em 1920, Wallace Carothers estudou poliésteres lineares entre os quais eram derivados insaturados de etilenoglicol com ácidos carboxílicos insaturados e anidridos com ácido fumárico. As resinas sintetizadas por Carothers eram extremamente viscosas ou sólidas (BRUINS, 1976; GRAZUL, 1976; SIMPSON, 2010).

Em 1933, o anidrido maleico, que consiste na oxidação catalítica por pentóxido de vanádio do benzeno, componente básico dos poliésteres insaturados comerciais, foi disponibilizado para venda. E ao final dos anos da década de 30, os pesquisadores

Bradley, Kropa e Johnson relataram a comunidade científica, a natureza dos poliésteres insaturados como insolúveis e termofixos após a cura devido a instauração presente na resina. Na mesma época, Carlton Ellis encontrou uma formulação onde a resina apresentava um aumento das taxas de cura, com o auxílio monômeros insaturados de estireno, diminuindo a viscosidade da solução. Assim, surgiram as resinas poliéster as quais consistem da combinação dos monômeros de éster e de estireno (BRUINS, 1976; GRAZUL, 1976; SIMPSON, 2010).

Em 1941 os poliésteres insaturados passaram a ser usados em aplicações comerciais, essencialmente na fundição. Em 1942, a U.S Rubber descobriu os poliésteres reforçados com fibra de vidro que levaram ao uso deste na fabricação de radomes para uso militar (GRAZUL, 1976).

A resina poliéster insaturada foi considerada um dos polímeros termofixos mais versáteis utilizados devido as em suas propriedades e várias aplicações. Elas são 15 produzidas industrialmente com uma amplitude de características o que permite, na sociedade moderna, a produção de vários produtos, fazendo com que a resina de poliéster recebesse cada vez mais notoriedade pela comunidade científica e industrial, justamente por terem muitas vantagens comparadas às outras resinas termofixas, incluindo a capacidade de cura a temperatura ambiente, boas propriedades mecânicas e a transparência (PEREIRA, Julho 2012). Assim, segundo Simpson, 2010, poliésteres são polímeros de condensação com unidades repetidoras de éster/carboxilato na cadeia principal (SIMPSON, 2010).

### 3.2.2. Composição e polimerização da Resina Poliéster Insaturada.

Dentre os polímeros encontra-se a classe dos poliésteres, cuja ligação característica é a ligação éster (-CO-O-) podendo gerar cadeias saturadas (formando termoplásticos de engenharia) ou insaturadas (gerando termofixos) (Akcelrud, 2007).

A resina poliéster contém grupos ésteres e são obtidas através da reação de condensação com um diálcool e um diácido, como reagentes de partida. Essas resinas são convenientemente classificadas em três tipos gerais: a poliéster saturado, poliéster de ácidos insaturados e poliéster de álcoois insaturados, como componente. O exemplo apresentado na Figura 1 a seguir, demonstra a reação de condensação

do ácido tereftálico com etileno glicol, liberando uma molécula de água com a formação da cadeia do poliéster (Kinney,1967).

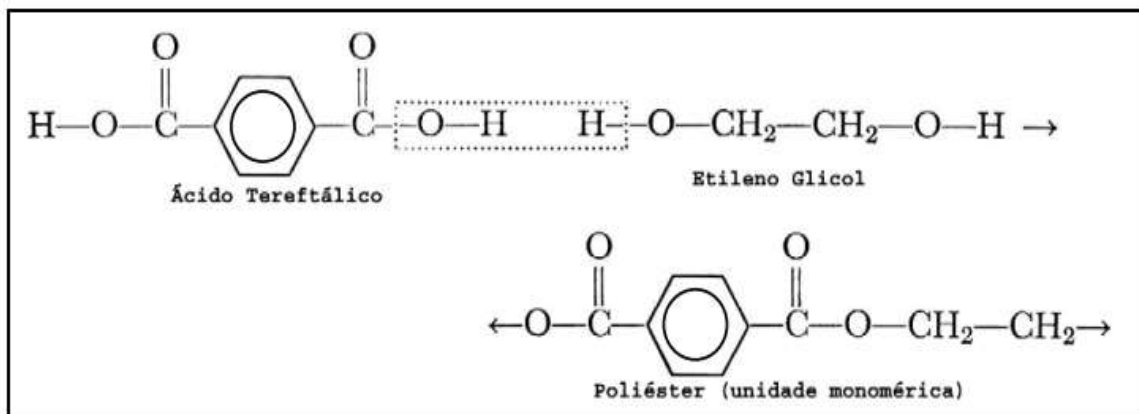


Figura 1. Reação de condensação do ácido tereftálico com etileno glicol, formação da cadeia do poliéster. Fonte: Kinney,1967.

Os poliésteres insaturados são obtidos por policondensação de ácidos dicarboxílicos ou seus anidridos, saturados e/ou insaturados, com glicóis ou com outros dióis. Já a “resina” poliéster insaturada consiste de moléculas de poliéster diluída em monômero de estireno (Rabelo, 1987). O preparo da resina de poliéster insaturada é realizado em duas etapas: a policondensação e a mistura com um monômero de reticulação. O poliéster é produzido por condensação de anidridos com glicóis (Mendonça, 2018). As reações realizadas são chamadas de poliesterificação e ocorrem com proporções estequiométricas dos anidridos e glicóis. No entanto, devido à volatilidade dos dióis, geralmente é adicionado um pouco mais de glicol para certificar que todo anidrido seja consumido durante a reação (Mendonça, 2018). Durante a esterificação, ocorre a formação de uma molécula de água à cada ligação constituída entre os glicóis e anidridos. Ambos os reagentes são bifuncionais ou trifuncionais, o que permite que cada um forme, no mínimo, duas ligações éster, dando continuidade a uma molécula de cadeia linear (Figura 2)

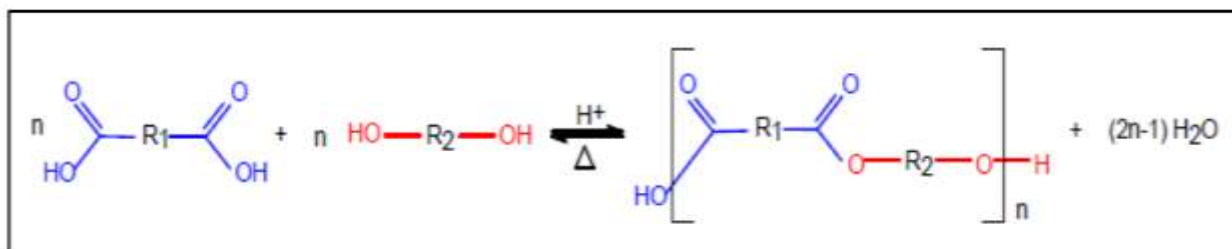


Figura 2. Reação genérica de obtenção de poliésteres. Fonte: Mendonça, 2018.

A reação de reticulação entre resinas poliésteres insaturados e monômeros vinílicos (estireno), permite as cadeias de polímeros conectar-se umas com as outras, e produzir uma rede tridimensional, que transforma a resina líquida viscosa em uma peça termofixa. A adição de pequenas quantidades de aditivos sob condições de processamento específico pode aumentar o conteúdo de estireno residual.

A resina poliéster insaturada é muito utilizada na indústria automobilística, naval e civil para a confecção de peças, painéis, cascos de embarcações, tanques, calhas e tubos. Essa grande diversidade de aplicações se deve ao fato desse polímero aliar bom desempenho mecânico e boas condições de reatividade com custo acessível, quando comparada a outras resinas, como, por exemplo, a resina epóxi e a éster-vinílica (Sanchez, Cavani, Leal, & Sanchez, 2010; Pinto, 2002).

### 3.2.3. Reação de Cura do Poliéster

Por definição podemos chamar de processo de cura a conversão de resinas não reticuladas em uma rede. A cinética do processo de cura tem fatores ambientais que influem nele, como temperatura e incidência de luz. (CASTRO e A.T.N., 2003).

Após a mistura com o monômero, a resina poliéster insaturada está pronta para o processo de reticulação, isto é, solidificação / cura, com formação de uma estrutura polimérica altamente reticulada, que começa mediante a adição de iniciador (Figura 3).

A reação de cura do poliéster em geral ocorre em temperatura ambiente (cura a frio) começa com a adição de um iniciador que pode ser um peróxido orgânico ou solução de sal de cobalto. A reação é um processo de polimerização de crescimento em cadeia radical livre. Quando a reação começa, o iniciador se decompõe formando radicais livres para desencadear a polimerização. Os radicais livres ligam unidades de poliésteres insaturados adjacentes e formam cadeias poliméricas primárias através da ligação de monômeros de estireno e por meio de reações intra e intermoleculares. Muitas vezes, o fabricante da resina de poliéster já faz pré-misturas de cobalto na resina, para que a reação possa ser iniciada adicionando apenas a quantidade adequada de peróxido. O peróxido de metiletilcetona é o peróxido orgânico que é, de longe, o mais utilizado para processos de cura a frio (VILAS, J. L. ET AL., 2001; AURER e KASPER, 2003).

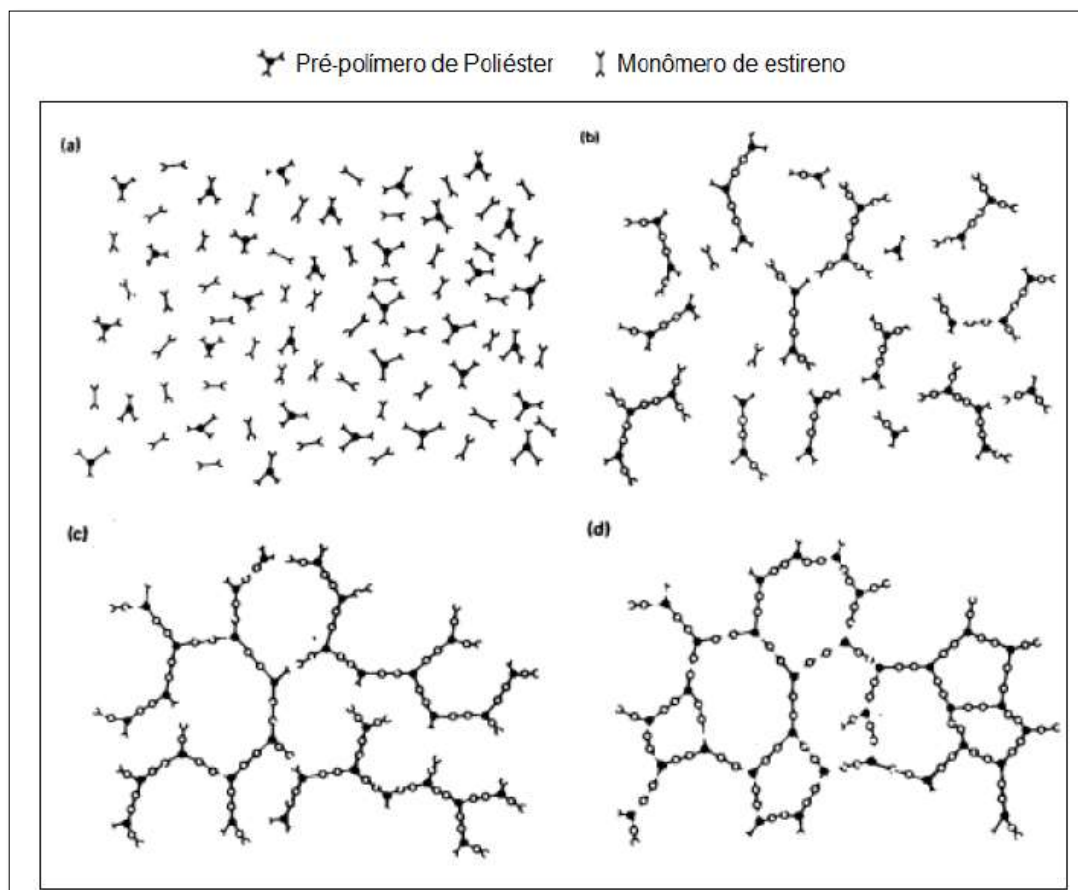


Figura 3. Esquema representativo do mecanismo de cura:(a) resina líquida (monômeros); (b) e (c) crescimento das cadeias poliméricas; (d) polímero reticulado  
Fonte: Rubio, 2002.

A reação de cura influencia diretamente nas propriedades dos materiais termorrígidos, como a estabilidade dimensional, adesão resistência química e a estabilidade térmica, que se deve pela formação de ligações cruzadas durante a reação de cura. (COSTA, REZENDE e PARDINI, 1999)

Assim que ambos os componentes são adicionados, formam-se radicais que reagem com as duplas ligações de carbono para formar locais reativos na molécula. Leva algum tempo até que as cadeias de polímeros comecem a se cruzar com as moléculas de estireno. Nesta fase, o produto ainda permanece líquido e pode ser processado de forma adequada. Assim que a reação de reticulação tiver progredido o suficiente, a resina forma um gel sob a geração de calor. Após a gelificação, a resina não pode mais ser processada. O comportamento exotérmico da reação de reticulação faz com que a temperatura aumente, o que acelera ainda mais a reação de polimerização. O gel solidifica progressivamente em um material sólido. A partir desse momento, o material se resfria porque o desenvolvimento de calor é menor do que a dissipação do calor para o material sólido. A reação de polimerização vai desacelerando gradualmente até que haja a formação do polímero, então percebe-se que o material se solidifica completamente. (AURER e AB, 2003; MENDONÇA, 2018).

O grau de cura é frequentemente determinado através da medição do teor residual de monômero de estireno no teor final de material. Após a reação de reticulação, entre 2 e 4% de monômero de estireno geralmente ainda está presente no produto. Em muitas aplicações, os estirenos residuais mais baixos são necessários (AURER e AB, 2003).

### **3.3. Aditivos para polímeros**

As propriedades de um polímero podem ser modificadas e melhoradas pela inclusão de materiais aditivos. A característica dos polímeros de aceitarem uma grande variedade de aditivos é fundamentalmente importante para a melhoria das suas propriedades físico – químicas, permitindo assim uma vasta gama de aplicações (Canevarolo, 2006).

Polímeros frequentemente contêm aditivos para modificar a cor (pigmentos e corantes), para melhorar propriedades mecânicas (enchimentos e reforços), para fornecer resistência ao calor e envelhecimento (antioxidantes e estabilizadores), para

fornecer resistência à degradação (estabilizadores UV), para melhorar a resistência à chama (retardantes de chama), otimizar características de processamento (plastificantes, retardantes de cura lubrificantes, agentes desmoldantes e surfactantes) e para melhorar o desempenho (antiestáticos/condutores, agentes de expansão e conservantes) (AMPELLI, DI BELLA, et al., 2006; FRIES, DEKIFF, et al., 2013).

Do ponto de vista comercial, pode-se dizer que todos os materiais poliméricos são aditivados, seja na síntese, no processamento ou na etapa da mistura (RABELLO, 2000). Segundo (RABELLO, 2000), temos a seguinte classificação quanto ao tipo de aditivos:

a) Auxiliares de polimerização (Catalisadores): Alteram a velocidade das reações de polimerização e de reticulação sem serem quimicamente alterados. Atuam como fontes de radicais livres (ou outros tipos) para iniciar as reações de polimerização e reticulação; agentes de reticulação: conferem estrutura reticulada aos termofixos e elastômeros.

b) Auxiliares de processamento (Lubrificante): São utilizados para facilitar o processamento. De acordo com a miscibilidade com o polímero podem ser classificados como lubrificantes internos ou externos como auxiliares de fluxo polimérico (polímeros de fluxo mais fácil misturados com o polímero-base) e solvente (diminuem a viscosidade de resinas termofixas e emulsões).

c) Modificadores de propriedades (ex.:Retardantes de chama): Reduzem a combustibilidade dos plásticos. Importantes em aplicações na construção civil e indústria automobilística; e esses podem ser plastificante que aumentam a flexibilidade do polímero, como o PVC, ou agentes de reticulação que são utilizados para reticular polímeros termoplásticos aumentando a temperatura de uso e resistência química, ou ainda nucleantes que são aplicáveis em polímeros que tendem a cristalizar, onde os nucleantes aceleram a velocidade de cristalização e alteram a estrutura cristalina. Este aditivo também poderia ser classificado como aditivo auxiliar de processamento, uma vez que ciclos de moldagem são reduzidos.

d) Retardantes de cura: Os aditivos retardantes de cura são substâncias que reagem com os radicais de iniciação e/ou propagação na polimerização dos monômeros. Essas substâncias podem ser divididas em dois tipos, de acordo com sua eficácia: como inibidores ou retardadores. Os inibidores neutralizam todos os radicais livres, sejam eles provenientes do iniciador, dos centros ativos das cadeias



de pré-polímero ou do monômero. A polimerização é completamente parada até que o inibidor tenha sido consumido. (LI e LEE, 2002; XU e LEE, 2005).

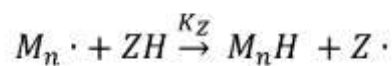
Na Literatura podemos encontrar exemplos de estudos em que são usados óleos vegetais como aditivo de polímeros, por se tratarem de recursos orgânicos renováveis. Atraindo atenção dos pesquisadores e indústrias para essa nova categoria de aditivo para polímeros, sendo de ótimo aspecto ambiental (MENDONÇA, 2018).

### 3.4. Aditivo retardante de Cura

Os retardantes de cura são aditivos que inibem a propagação dos radicais livres na fase inicial da copolimerização da resina poliéster insaturada. Logo, os retardantes aumentam o tempo de trabalhabilidade ou manipulação, favorecendo o processamento dos produtos com um melhor acabamento e qualidade (Ampelli, Di Bella, Maschio, & Russo, 2006).

O processo cinético de retardamento e polimerização pode ser entendido com base em um esquema que consiste nos processos habituais de iniciação, propagação e terminação.

Equação 1



**Equação 1:** Processo cinético Retardamento. **Fonte:** Novak, 1988

Onde Z é o inibidor ou retardador,  $M_n \cdot$  é um radical,  $K_z$  é a constante de inibição e H é um átomo de hidrogênio. A análise cinética pode ser simplificada se assumir que os radicais inibidores,  $Z \cdot$ , não reiniciam a polimerização e que terminam sem regeneração da molécula inibidora original (NOVAK, 1988).

### 3.5. Mecanismo de conversão

A conversão de uma resina é geralmente uma soma de várias reações, muitas vezes concorrentes, onde cada uma pode ter uma energia de ativação diferente. Em geral, durante a cura de um polímero, o número de ligações cruzadas aumenta, assim como a massa molar média. O seu volume e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas são alteradas (MISHRA et al, 2007).

Primeiramente, coexistem estruturas de baixa massa molar, constituindo a parte solúvel do sistema, com estruturas de maior massa molar e insolúvel (gel). À medida que o processo de cura vai decorrendo, o percentual de material solúvel diminui aumentando a fase gel, sólida e insolúvel (ANTONUCCI et al, 2006).

### 3.6. Cinética de Cura

A cinética de uma reação apresenta a relação entre taxas de processo e diferentes parâmetros. Geralmente, a taxa de reação pode ser formulada por três variáveis, isto é, a temperatura,  $T$ ; a extensão da conversão,  $\alpha$ ; e a pressão,  $P$ , como pode ser visto na Equação 2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \mathbf{k(T)f(\alpha)h(P)}$$

**Equação 2**

Deve-se mencionar que a maioria dos métodos cinéticos ignora a dependência da pressão, então a taxa de reação pode ser apresentada abaixo pela equação 3:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \mathbf{k(T)f(\alpha)}$$

**Equação 3**

Onde  $d\alpha/dt$  é a taxa de reação,  $k(T)$  é a constante da taxa dependente da temperatura, e  $f(\alpha)$  corresponde ao modelo da reação. A dependência da temperatura da taxa de reação  $k(T)$  é comumente descrita pela equação 4 de Arrhenius.

$$\mathbf{k(T) = Aexp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)}$$

**Equação 4**

Onde  $R$  é a constante universal dos gases,  $A$  e  $Ea$  são o fator pré-exponencial e a energia de ativação, respectivamente. A função  $f(\alpha)$  pode ser exibida por vários modelos de reação (Montserrat, Flaquer, Calafell, et al., 1995).

Nas reações de cura, as funções mais utilizadas são o modelo de ordem  $n$ .

$$\mathbf{f(\alpha) = (1 - \alpha)^n}$$

**Equação 5**

E o modelo autocatalítico, Equação 6:

$$\mathbf{f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n}$$

**Equação 6**

Em geral os modelos de reação de ordem  $n^1$  e autocatalítico<sup>2</sup> (1- Reação de ordem  $n$  ocorre quando os produtos da reação não afetam a taxa da reação. 2 -Reação autocatalítica ocorre quando a taxa da reação é acelerada pelos produtos da reação) se enquadram para representar a cura de resinas termofixas. Para a cinética de ordem  $n$ , a taxa de reação é proporcional ao expoente  $n$  da concentração de reagente, a Equação (5) assume que  $n$  é uma constante independente da temperatura e da conversão, além disso, o modelo de ordem  $n$  assume que apenas uma reação pode representar o processo de cura, destacando uma limitação desse modelo para descrever o progresso de toda a reação, uma vez que reações simultâneas ocorrem durante o processo de cura, causando discrepâncias com a realidade. No modelo autocatalítico, os produtos da reação catalisam a reação, e a taxa de reação aumenta com o tempo no estágio inicial, atinge um máximo e depois diminui (Yousefi et al., 1997; Hu et al., 2014). A etapa essencial no estudo da cinética de cura pelo DSC está

relacionada ao uso de um modelo matemático realista para descrever a dependência da taxa de cura com o tempo e temperatura.

Para experimentos nos quais as amostras são aquecidas a uma taxa constante, a dependência explícita do tempo na Equação 2 pode ser eliminada de modo que  $\beta = dT/dt$  seja a taxa de aquecimento, Equação 7.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha)$$

**Equação 7**

O grau de cura relativo ( $\alpha$ ) é uma variável de estado na qual todas as outras propriedades estão relacionadas, ele varia de 0 (não curado) a 1 (totalmente curado).

O grau máximo de cura ( $\alpha$ ) é atingido quando todas as reticulações possíveis ocorrem. Nesse ponto, o grau de conversão alcançado no instante do tempo ( $t$ ) pode ser calculado como mostrado na Equação 8. (Kenny, 1994; Yousefi et al., 1997; Hardis et al., 2013).

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{H_R}$$

**Equação 8**

Onde  $H(t)$  é a entalpia da reação até o tempo  $t$  e  $H_R$  é a entalpia total da reação (Kessler e White, 2002; Mashouf Roudsari et al., 2014).

Tem-se para a energia de ativação a equação 9 calculada por (ASTM E698, 2016):

$$E \cong -2,19R \cdot \frac{d \log \beta}{d\left(\frac{1}{T_{jr}}\right)}$$

**Equação 9**

Onde:  $\beta$  é a taxa de aquecimento e  $T_{j,r}$  é a temperatura no tempo  $j$  da reação.

Estudos têm sido realizados sobre a cinética das reações de cura, e uma variedade de modelos cinéticos têm sido utilizados para relacionar a taxa das reações químicas ao tempo, temperatura e extensão da cura (Yousefi et al., 1997).

### 3.7. Cupuaçu

O fruto do cupuaçu, observado na Figura 4, é da família do Sterculiaceae, que possui 68 gêneros e 430 espécies. O gênero *Theobroma* é original da região neotropical, ele está distribuído em florestas tropicais úmidas, no hemisfério ocidental, entre as latitudes entre 18° ao norte e 15° ao sul. A espécie *T. grandiflorum*, de cupuaçu ocorre espontaneamente nas matas de terra firme e várzea alta, na parte sul e leste do Pará, abrangendo as áreas do médio Tapajós, rios Xingu e Guamá, alcançando até o nordeste do Maranhão (SOUZA, SILVA, et al., 1999).

A árvore do cupuaçu (*Theobroma cacao*) é uma árvore frutífera, de média de 5 a 15 m de altura e os frutos têm forma esférica ou oval, pesando entre 1 a 2 kg e com aproximadamente 20 cm de comprimento, ele é composto por uma casca dura e lisa de cor marrom. No Brasil, é nativa da Amazônia Brasileira, e a produção desta se concentra na região amazônica. O Pará é o principal produtor com uma média de 15.000 hectares de área cultivada, sendo seguido do Amazonas, Rondônia e Acre. O cupuaçuzeiro também pode ser encontrado em estado silvestre na parte do Sul e Sudeste da Amazônia Oriental, e em alguns casos em outros países tropicais como Colômbia, Venezuela, Equador, Costa Rica e Peru, países com semelhanças climáticas ao norte do Brasil (Tropical e úmido). O fruto tem grande importância econômica e social para a Amazônia (MENDONÇA, 2018; LIMA, 2013; PEREIRA, 2012; SANTOS e BARROS, 2014).

Segundo (GODIM, THOMAZINI, et al., 2001), aproximadamente 42 % da massa de cupuaçu constitui em casca, um resíduo que não apresenta valor econômico agregado. O descarte inadequado, em solos e águas naturais, da casca do cupuaçu (biomassa residual) conduz à geração de vários compostos químicos e de microrganismos que podem contaminar o meio ambiente (CARDOSO, 2011; SANTOS e BARROS, 2014). A casca do cupuaçu é resíduo de biomassa agrícola que alguns produtores o utilizam para fabricação de adubo orgânico, e que na maioria das

vezes são aglomerados em um lugar perto da área de processamento dos frutos, contribuindo para a proliferação de pragas e doenças que incidem sob a cultura do cupuaçuzeiro (SANTOS, SOUZA, et al., 2004).

Na literatura (Mendonça, 2018) é reportado o estudo da utilização da casca (pericarpo) do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) como retardante de cura para a resina poliéster insaturada, porém em relação a propriedades térmicas e mecânicas não foi observado alterações na temperatura de degradação e temperatura de transição vítrea do polímero curado. Quanto às propriedades mecânicas, os resultados obtidos no estudo mostraram que o módulo de elasticidade tampouco foi alterado, enquanto que houve redução de resistência mecânica do polímero com a adição da casca do cupuaçu na forma de partículas.



Figura 4. Fruto de cupuaçu no Cupuaçuzeiro. Fonte: <https://www.embrapa.br/busca-de-imagens/-/midia/3016001/fruto-de-cupuacu>. acesso em setembro de 2021.

### 3.7.1. Cupuaçu como retardante de cura

Aditivos oriundos de recursos renováveis têm atraído muita atenção nos últimos anos. A utilização e aplicação de materiais vegetais têm gerado interesse da indústria química, especialmente a de polímeros, pois estes são uma plataforma renovável, apresentam ampla disponibilidade, muitos são descartados como resíduos, o que os torna também de baixo custo, além de excelentes quanto ao aspecto ambiental (ou seja, baixa ecotoxicidade e baixa toxicidade para os seres humanos) (SAMARTH e MAHANWAR, 2015).

Com desenvolvimento do estudo e caracterização química de produtos naturais. Foram avaliadas às substâncias presentes na polpa, semente, epicarpo e endocarpo. Segundo o estudo de Lima 2013, foi isolado protoalcaloides no endocarpo e epicarpo do cupuaçu, sendo identificados como moléculas de cafeína (m/z 195) (Figura 5-a)) e teacrina (m/z 225) (Figura-5b)).



Figura 5. a) Representação da estrutura química da Cafeína; b) Representação da estrutura química da teacrina. Fonte: Mendonça, 2018.

A pesquisa realizada por Mendonça 2018, por meio da caracterização química do pericarpo do cupuaçu percebeu a presença de terpenos e polifenóis, sendo a cafeína como sendo a substancia com potencial doadora de elétrons. A cafeína possui ramificação de um oxigênio, e sua carga se desequilibra pela aproximação dos átomos de nitrogênio, o que facilita sua ligação com o ponto “vivo” da estrutura do polímero. O novo radical formado sofre impedimento estérico, o que dificulta novas ligações e consequentemente atrasa a reticulação do polímero.

### 3.8. Haloisita

Haloisita é um mineral de argila aluminossilicato com a fórmula empírica  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . Seus principais constituintes são oxigênio (55,78 %), silício (21,76 %), alumínio (20,90 %) e hidrogênio (1,56 %) (Joussein et al., 2005).



Figura 6. Haloisita, Fonte:[https://en.wikipedia.org/wiki/Halloysite#/media/File:Halloysite\\_variety\\_Indianaite\\_Hydrous\\_Aluminum\\_silicate\\_Bedford,\\_Lawrence\\_County,\\_Indiana\\_2770.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Halloysite#/media/File:Halloysite_variety_Indianaite_Hydrous_Aluminum_silicate_Bedford,_Lawrence_County,_Indiana_2770.jpg) acesso em agosto de 2021.

A haloisita normalmente se forma por alteração hidrotérmica de minerais de alumino-silicato (Kerr, 1952). Pode ocorrer misturado com dickita, caulinita, montmorilonita e outros minerais de argila. Foi descrita pela primeira vez em 1826 e recebeu o nome do geólogo belga Omalius d'Halloy.

Semelhante a montmorilonita, a haloisita consiste em duas camadas de silicato de alumínio em 1:1 ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e a perda de água ocorre em cerca de  $300^\circ\text{C}$ . Ela mostra uma baixa condutividade elétrica, térmica e interações de hidrogênio fortes, em virtude de que os grupos hidroxila interiores apresentam uma maior estabilidade do que os grupos hidroxila superficiais. Isso permite melhorias significativas nas propriedades térmicas e mecânicas em compósitos de polímeros quando adicionada as nanopartículas de haloisita (Joussein et al., 2005).

A haloisita pertence a um grupo de “argila especial”. É o nome de um dos argilominerais do grupo da caulinita. Existe na forma denominada haloisita – 7 Å, que tem a mesma fórmula da caulinita e a forma, dita hidratada, de haloisita – 10 Å, com



fórmula de óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Coelho e Santos, 2007). Já as nanoargilas haloisita possuem a capacidade de melhorar as propriedades dos compósitos que as empregam, a partir do aumento da rigidez, resistência ao calor (por serem refratárias), diminuição da absorção, redução da inflamabilidade e de translucidez. Lembrando que essas argilas são aluminossilicatos naturais, compostas de partículas ocas de diâmetros nanométricos e formato tubular.

Tem-se que a haloisita ocorre naturalmente na forma de pequenos cilindros (nanotubos) que têm uma espessura de parede de 10-15 folhas de aluminossilicato atômico, um diâmetro externo de 50-60 nm, um diâmetro interno de 12-15 nm e um comprimento de 0,5-10  $\mu\text{m}$ . sua superfície externa é composta principalmente de  $\text{SiO}_2$  e a superfície interna de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e, portanto, essas superfícies têm cargas opostas. Quando hidratada, a argila apresenta espaçamento de 1 nm entre as camadas, e quando desidratada (meta-haloisita), o espaçamento é de 0,7 nm.

### 3.8.1. Morfologia da Haloisita esférica

A morfologia da partícula de haloisita estar relacionado às condições de cristalização e ocorrências geológicas (Joussein et al., 2005).

Haloisita esférica, observado na Figura 7 ocorre de forma ampla na natureza. O diâmetro das esférulas varia de 0,05 a ~ 0,50  $\mu\text{m}$ . Partículas pseudo-esféricas ou esféricas são comuns em cinzas vulcânicas intemperizadas e pedra-pomes.

A morfologia esférica está relacionada ao estado de saturação das soluções. Como a taxa de dissolução do vidro vulcânico é alta, a solução em contato com o vidro provavelmente é altamente supersaturada. Por analogia com a formação de caulinita esférica da solução, esta condição é condutora à precipitação de halloysite esférica (Tomura et al., 1985).

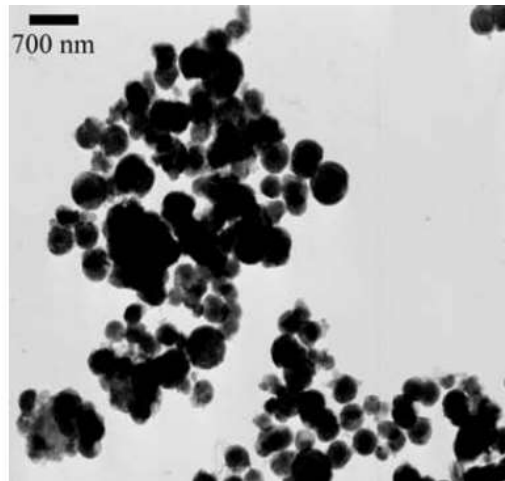


Figura 7. Partículas de Halosita por TEM ~700nm Fonte: Adaptado (Joussein et al., 2005).

### 3.8.2. Nanopartículas de Halosita como carga mineral

Tendo em vista que não houveram melhorias significativas na literatura em relação às propriedades termomecânicas quando se teve a adição de aditivos retardantes de cura vegetais em resina poliéster insaturada (Mendonça,2018). É possível mensurar a adição de cargas minerais para investigação de ganhos das propriedades termomecânicas do material (resina/retardante de cura).

A partir da adição de carga na resina polimérica é trazido o conceito de compósito, que de uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades (Callister, 2009). A combinação dos mesmos é realizada na forma de uma fase contínua - a matriz - e de uma fase descontínua - a carga ou o reforço (Callister, 2009).

Quando consistem em uma resina polimérica como matriz e fibras ou partículas como meio de reforço, o produto resultante é conhecido como Compósito de Matriz Polimérica (CMP). Tais materiais são amplamente utilizados devido as suas propriedades à temperatura ambiente, a sua facilidade de fabricação e ao seu custo (callister junior; Rethwisch, 2018). Nesse tipo de compósito, a fase contínua é um polímero responsável pela transferência de esforços e a fase descontínua, chamada

de carga, pode ter dois objetivos: reduzir custos ou melhorar as propriedades do material. Se entrar na formulação do material com o intuito principal de reduzir custos, será chamada de carga de enchimento. Se for uma carga de reforço será responsável pelo aumento da resistência a esforços mecânicos e será um componente estrutural.

As cargas minerais são substâncias inorgânicas compostas por grãos muito pouco flexíveis e têm sido utilizadas em misturas com as mais variadas massas de polímeros (Rothon, 1995). As cargas minerais são usadas em polímeros devido a várias razões: controle da expansão térmica, retardamento de chama, modificações no que se refere às propriedades de condutividade térmica, além de melhora de propriedades mecânicas (Ciminelli, 1988).

Uma **nanopartícula** é um corpo tendo uma dimensão da ordem de 100 nm ou menor". Observando que as "novas propriedades" são inteiramente dependentes do fato de que na escala das nanopartículas, as suas propriedades físicas e químicas, e mesmo mecânicas, são diferentes das propriedades do material de origem.

Desde que o grupo de pesquisa da Toyota lançou o nanocompósito de argila e poliamida, pesquisadores têm estudado as nanoargilas como cargas minerais. A boa dispersão de cargas e/ou agentes de reforço de escala nanométrica confere melhores propriedades (Bourbigot, Devaux e Flambard, 2002).

A haloisita vem sendo utilizada em diversos setores na indústria brasileira, sendo: indústria cerâmica; Indústria de Papel utilizando-se como carga. E também sendo usados como cargas para plásticos e borrachas (Coelho e Santos, 2007).

### **3.9. Análise térmica**

O conhecimento das propriedades térmicas pode levar à melhora de processos de moldagem, transporte, conservação e até melhorar as aplicações de determinados compostos e materiais.

Quando uma mostra é aquecida, podem ocorrer mudanças químicas ou físicas em sua estrutura, dependendo se o calor térmico é menor ou maior que as energias

de suas ligações, respectivamente. São resumidos na Tabela 1 alguns dos principais eventos térmicos.

Tabela 1. Resumo e Classificação dos Principais Eventos Térmicos Fonte: (Denari, et. al, 2012)

Reagentes		Produtos	Evento Térmico
$A_{1(s)}$	→	$A_{2(s)}$	Mudança de Fase
	→	$A_{(l)}$	Fusão
	→	$A_{(g)}$	Sublimação
	→	$B_{(s)} + \text{gases}$	Decomposição
	→	Gases	Decomposição
$A_{(vítreo)}$	→	$A_{(borrachoso)}$	Transição Vítreá
$A_{(s)} + B_{(g)}$	→	$C_{(s)}$	Oxidação
			Redução
$A_{(s)} + B_{(g)}$	→	Gases	Combustão
			Volatilização/Sublimação
$A_{(s)} + \text{gases}(1)$	→	$A_{(s)} + \text{gases}(2)$	Catálise Heterogênea
$A_{(s)} + B_{(s)}$	→	$AB_{(s)}$	Adição
$AB_{(s)} + CD_{(s)}$	→	$AD_{(s)} + CB_{(s)}$	Decomposição Dupla

Após vários estudos realizados por um grupo de trabalho nomeado em 1965 pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria, ICTAC, a Análise térmica pode ser definida, por Mackenzie em 1979, como: “Grupo de técnicas nas quais se acompanham as variações em uma propriedade física de uma amostra e/ou de seus produtos de reação, enquanto a mesma é submetida a uma programação de temperatura”.

As definições e normas para nomenclatura foram traduzidas para a língua portuguesa em 1980, por Giolito e Ionashiro, por delegação da ICTAC.

Conceitua – se Análise Térmica como um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (Giolito e Ionashiro, 1987).

Assim, a Análise Térmica se constitui de um conjunto de técnicas, cada uma com a habilidade de acompanhar uma propriedade física específica. A Tabela 2 ilustra as técnicas mais utilizadas e as respectivas propriedades físicas associadas a cada uma delas.

Esta gama de aplicações faz das técnicas termo analíticas ferramentas interdisciplinares, as quais são úteis em vários domínios científicos e tecnológicos, tais como Ciências Naturais: Química, Metalurgia, Cerâmica; Geociências: Mineralogia, Geologia, Oceanografia; Ciências Biológicas: Tecnologia de Alimentos, Botânica, Agronomia, Ecologia, Ciências Forenses. Isto por si só justificaria a inclusão da análise térmica nos currículos de graduação em Química, nos cursos teóricos e práticos de análise instrumental, mas isso ainda não é frequente em nosso país.

As técnicas mais difundidas e utilizadas são: Análise Termogravimétrica (TGA), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Detecção de gás despreendido (EGA), Análise Termomecânica (TMA). Estas técnicas permitem obter informações com respeito à: variação de massa, estabilidade térmica; pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fases, cinética de reação, estudo de catalisadores, transições vítreas, entre outras (IONASHIRO, 2004).

Tabela 2. Propriedades físicas medidas e técnicas relacionadas em Análise Térmica.  
 Fonte: Bannach, 2011.

<b>Técnica</b>	<b>Abreviatura</b>	<b>Propriedade</b>	<b>Usos</b>
Análise Termogravimétrica Termogravimétrica Derivada	TGA DTG	Massa	Decomposição Desidratação Oxidação
Análise Térmica Diferencial	DTA	Temperatura	Mudança de fase Reações
Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC	Entalpia	Capacidade de Calor Mudança de fase Reações Calorimetria
Análise Termomecânica	TMA	Deformação	Mudança mecânicas Expansão
Análise Dinâmico – Mecânica	DMA	Propriedades Mecânicas	Mudança de fase Cura de polímero
Análise de gás envolvido	EGA	Gases	Decomposição Catálise e reação de superfície
Termoptometria	-	Ótica	Mudança de fase

### 3.9.1. Termogravimetria (Tg)

Conceitualmente podemos dizer que, a Termogravimétrica (TG) é a técnica termo analítica na qual as variações na massa da amostra (perda ou ganho) são determinadas em função da temperatura e/ou tempo. (Bonacch 2011; Denari 2012)

Segundo Canevarolo 2006, a termogravimétrica (TG) baseia-se na variação da massa do material em função da temperatura ou do tempo, visto que a amostra é submetida a uma variação de temperatura pré-definida. Por meio desta técnica, é possível obter informações tais como a resistência do material à degradação térmica; temperaturas de decomposição; reações de desidratação; oxidação; combustão, entre outras.

Podemos dizer que o equipamento é composto basicamente pela termobalança. Sendo esta um instrumento que permite a pesagem contínua de uma

amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. Os principais componentes são: balança registradora, forno, suporte de amostra, sensor de temperatura, programador de temperatura do forno sistema registrador, e controle da atmosfera do forno. Na Figura 8 abaixo temos um equipamento de termogravimétrica genérico. (Denari,2012)

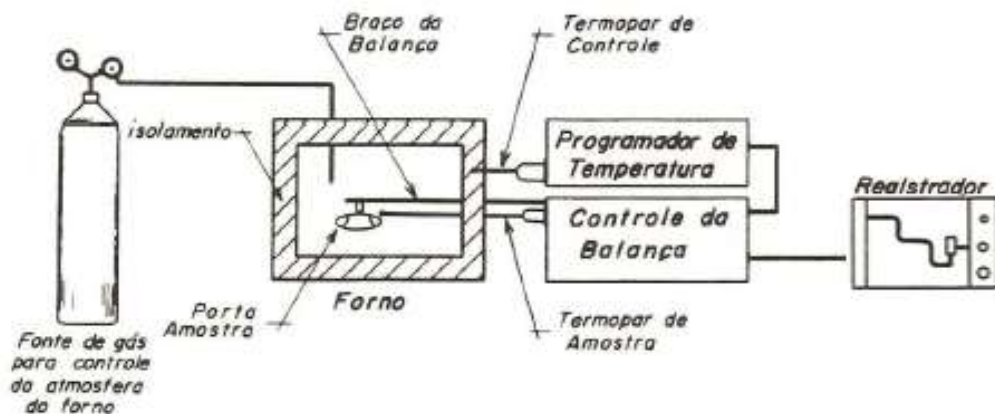


Figura 8. Diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas. Fonte: Denari 2012.

Segundo Denari 2012, os fatores mais comuns de afetar as medidas de TG são os que se encontram na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3. Fatores que afetam medidas de termogravimétricas Fonte: Denari 2012.

<b>Fatores Instrumentais</b>	<b>Fatores da Amostra</b>
Razão de aquecimento do forno	Quantidade de amostra
Velocidade de registro (papel)	Solubilidade dos gases envolvidos
Atmosfera do forno	Tamanho das partículas e calor de reação
Geometria do suporte de amostra	Empacotamento da amostra
Sensibilidade da balança	Natureza da amostra
Composição do Suporte de amostra	Condutividade Térmica

A análise, tem como resultado um gráfico de massa ou do percentual da massa em função do tempo, chamado de termograma ou curva de decomposição térmica, como podemos observar na Figura 9.

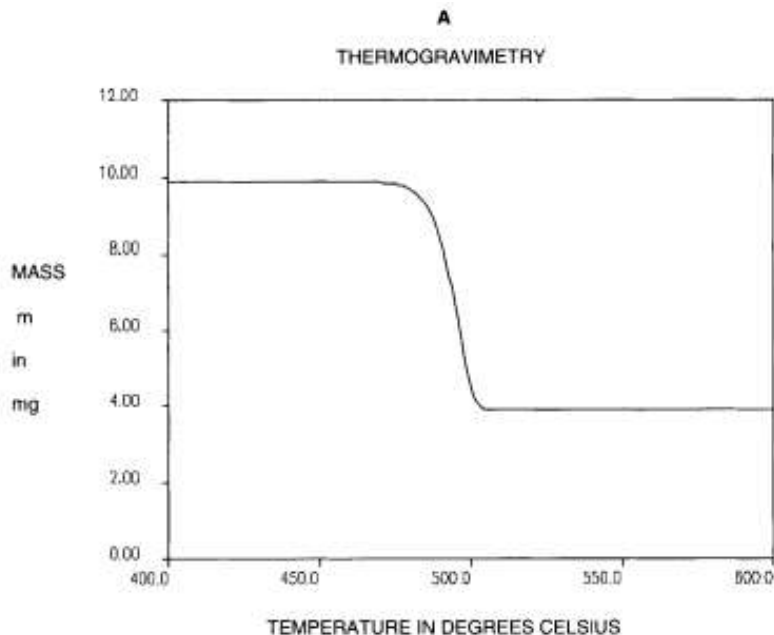


Figura 9. Resultados típicos de termogravimétrica - Curva TG Fonte: Haines, 2002

### 3.9.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A DSC é utilizada para medir a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência em função de um programa de aquecimento ou resfriamento sob atmosfera controlada. (Skoog & Holler, 2002).

O equipamento de DSC mede a variação de energia entre a amostra e uma determinada referência em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Os eventos térmicos que geram modificações em curvas de DSC, observados na Figura 10, podem ser basicamente transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e dão origem à formação de picos (Ionashiro & Giolito, 2005).

Como exemplos de eventos endotérmicos que podem ocorrer em amostras de materiais, pode-se citar: fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou de decomposição), dessorção e reações de redução. Eventos exotérmicos podem ser: cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção, entre outros. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem



variações de entalpia. Assim, estas transições não geram picos nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha base em forma de S.

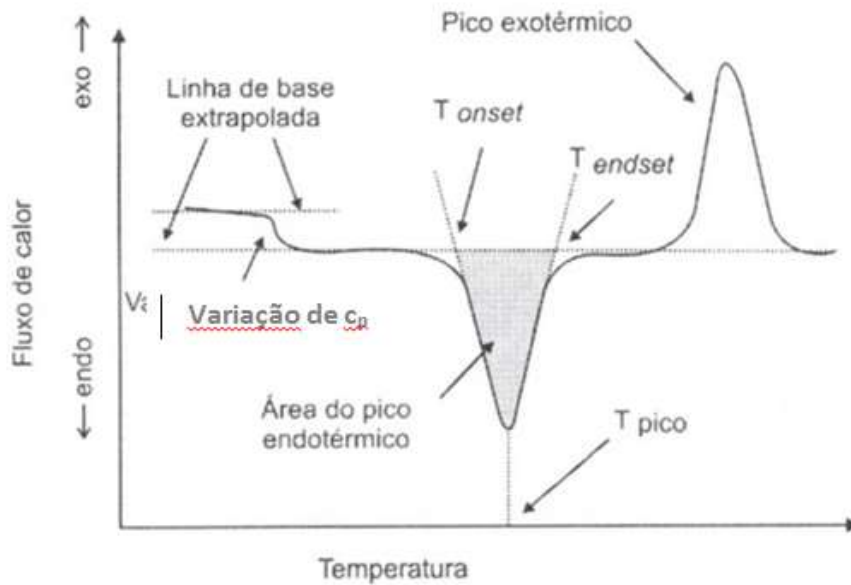


Figura 10. Gráfico composto: eventos térmicos na curva de DSC. Fonte: (Ionashiro & Giolito, 2005).

### 3.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de Varredura (MEV) produz imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra.

A técnica consiste na exploração de um feixe de elétrons sobre a superfície e a detecção do rendimento de elétrons secundários ou retroespalhados como uma função da posição do feixe principal. O contraste é causado pela orientação: partes da superfície voltadas para o detector aparecem mais brilhantes do que as partes da superfície perpendiculares ao detector. Os elétrons secundários tem principalmente baixas energias (aproximadamente 5-50 eV) e se originam da região da superfície da

amostra. Os elétrons retroespalhados tem origem em regiões mais internas e carregam informações sobre a composição da amostra, porque elementos pesados são dispersores mais eficientes e aparecem mais brilhantes na imagem (CHORKENDORFF, 2007).

### **3.11. Espectroscopia Por Energia Dispersiva (EDS)**

A Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS, do inglês energy dispersive spectroscopy) é uma técnica de microanálise que, acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), possibilita uma alta capacidade de ampliação e visualização da amostra para análises de áreas específicas (Ferrer-Eres et al., 2010). O EDS permite a realização de uma avaliação da composição química, sendo qualitativa e semiquantitativa, dado que sua análise se restringe à superfície da substância, não tendo precisão, mas sim, uma estimativa da concentração dos elementos presentes. Possui a vantagem de obter resultados rápidos e por ser uma técnica não destrutiva, tornando possível realizar medidas futuras na mesma amostra, até mesmo utilizando outras técnicas. Essa técnica é baseada na relação entre a energia de um fóton com a frequência eletromagnética ( $\nu$ ),  $E = h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck.

Desse modo, um dos focos necessários para uma análise satisfatória é a topografia da amostra, sendo que quanto mais plano e polido for o material, melhor será o resultado semiquantitativo obtido (Duarte et al., 2003; Dedavid et al., 2007, p. 11)

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Materiais

A casca (epicarpo) do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) usado nessa pesquisa, Figura 11-a), foi adquirido no Mercado Municipal de Manaus Adolpho Lisboa. A resina Poliéster insaturada foi obtida no comércio local junto ao catalisador. E as nanopartículas de haloisita utilizadas são da marca Aldrich Chemistry (Figura 11-b).



Figura. 11 a). Casca do fruto do cupuaçu.



Figura 11. b). Nanoargila de Haloisita. Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich>, acesso em set/2021.

## 4.2. Processamento do material vegetal

Para preparação do material vegetal (aditivo retardante de cura), utilizou-se se como base a metodologia de Mendonça 2018. Primeiramente, as cascas de cupuaçu foram lavadas em água corrente para que sejam removidas as impurezas presentes em sua superfície e depois quebradas em diâmetros menores. Após a secagem parcial, as cascas foram colocadas em estufa a 100 °C durante 2 dias para redução da umidade. A obtenção do pó da casca ocorreu por meio da cominuição da matéria-prima no moinho de bolas em torno de 12 horas e, por fim, o material moído foi passado na peneira com aberturas de: 75 µm (200 mesh). Obtendo-se cerca de 300 g do pericarpo. Esse material passante foi utilizado como o retardante de cura da resina poliéster insaturada.

Ao final, foram confeccionadas placas de compósitos de resina poliéster insaturada aditivada com o pó da casca de cupuaçu mais as nanopartículas de haloisitas em proporções em massa de 0 %, 1 %, 2% e 4 %.

Dessa forma parte desse pó foi utilizada (Figura 12) para a confecção dos corpos de prova dos ensaios das propriedades físicas (Ensaio de tração e TG) e no estudo a cinética de cura da resina poliéster, o que restou foi armazenado para estudos posteriores.

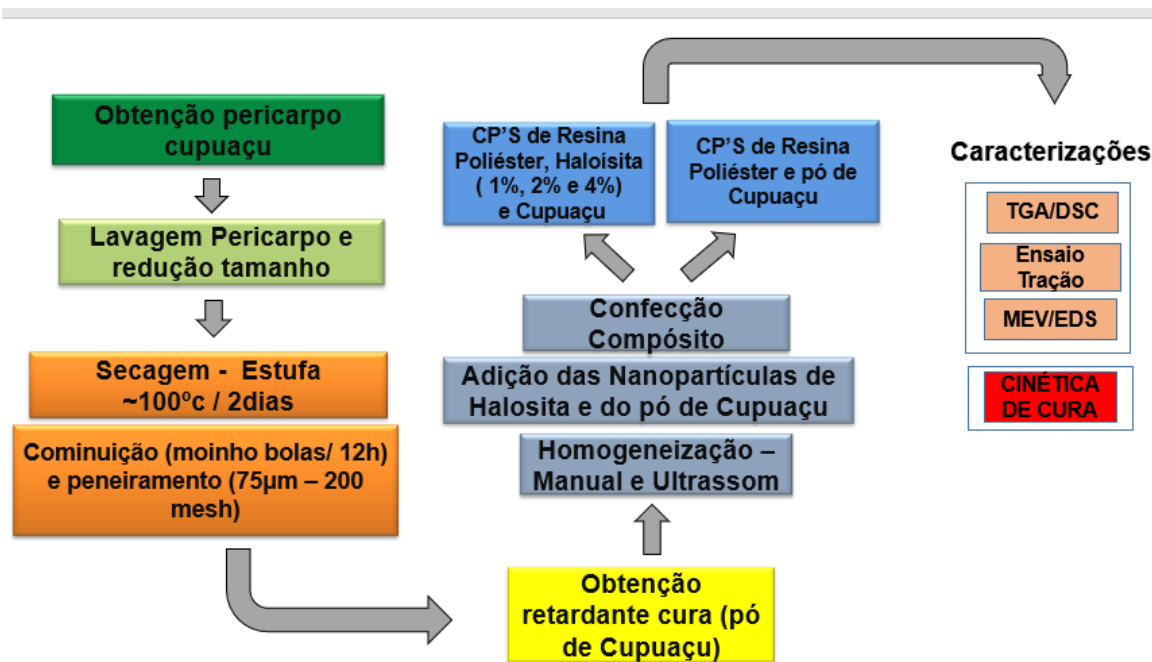


Figura 12. Fluxograma da obtenção do retardante de cura, preparação das placas (Compósito) e caracterizações.

#### 4.3. Propriedades físicas do poliéster com adição do material vegetal e Nanopartículas de Haloisita

O estudo das propriedades físicas do poliéster com a adição de material vegetal, foi feita com a finalidade de verificar os efeitos da adição de nanopartículas de haloisita no poliéster insaturado aditivado com o pericarpo do cupuaçu.

Preparou-se uma placa de resina poliéster aditivada com 2 % do pó do pericarpo do cupuaçu, sem nanopartículas e mais três placas de resina poliéster com porcentagens de nanopartículas de haloisita (1 %, 2 % e 4 %) junto do pó da casca do cupuaçu, conforme observado no trabalho de MENDONÇA 2018, que afirma que acima de 4 % de massa o material nanoparticulado não tem alteração de suas propriedades, os corpos de prova para realizar os ensaios físicos foram produzidos a partir dessas placas.

Para a confecção das placas de resina poliéster (Figura 13) foi utilizada resina poliéster insaturada e catalisador. A razão resina e catalisador obedeceu a proporção em massa de 100:1.

Para prepararmos as amostras seguimos os seguintes passos:

- 1 - Pesagem do material vegetal;
- 2 - Pesagem da resina poliéster;
- 3 – Homogeneização manual por dois minutos;
- 4 – Utilização do equipamento de ultrassom para auxiliar na diminuição de aglomerados;
- 5 - Pesagem do iniciador;
- 6 – Homogeneização manual por 1 minuto;
- 7 – Disposto em placas de vidro, previamente untadas com desmoldantes.



Figura 13. Exemplo de uma das placas preparadas (2% de cupuaçu, com 2% de nanopartículas).

A dimensões das placas tinham em média 30 x 19 x 0,7 cm, a partir dessas foram produzidos corpos de prova para realização dos ensaios térmicos e ensaio de tração.

#### 4.3.1. Análises Térmicas (TG/DSC)

As análises térmicas — TGA e DSC — foram realizadas no laboratório Lamac da Universidade Federal do Amazonas – UFAM, utilizando um equipamento SDT Q600, da TA Instruments, que possibilita a realização das duas técnicas simultaneamente na mesma amostra, o cadinho utilizado nos testes foi o de alumina

de 90 microlitros sem tampa. Os dados obtidos foram analisados no software TA Universal Analysis, da TA Instruments.

O procedimento de ensaio seguiu recomendações da norma ISO 11357- 5 e seguindo com o procedimento usado por Mendonça 2018. Assim foi usado os seguintes padrões:

- 1- Aquecimento até 150 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min;
- 2- Isotherma por 10 minutos a 150 °C;
- 3- Resfriamento até 30 °C;
- 4- Isotherma por 10 minutos a 30 °C;
- 5- Aquecimento até 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min;

#### 4.3.2. Ensaio de Tração

Usando as recomendações da norma (ASTM D638, 2016). Para os ensaios de tração, corpos-de-prova foram confeccionados em relação a porcentagem em massa de nanopartículas de haloisita, sete para cada formulação, para 1 %, 2 % e 4 % (Haloisita)/ Resina Poliéster/ Aditivo retardante de cura (sempre com 2 % de massa). E para comparação dos efeitos da adição da carga mineral de halosita foi confeccionado em 0% (somente resina e aditivo retardante de cura em 2% de massa).

As amostras foram cortadas de acordo com as medidas descritas na Figura 14 abaixo, usando uma máquina de corte a laser Dongguan Glorystar Laser Tech, com velocidade de 8 mm/s, a uma potência de 98 % do laser e lixadas até a espessura nominal de 7 mm.

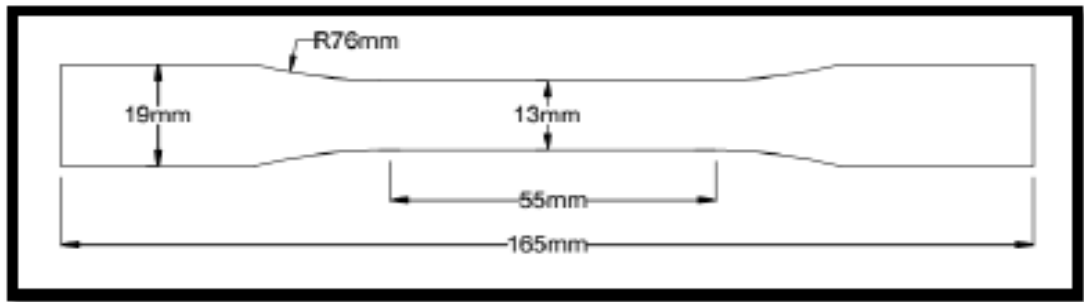


Figura 14. Medidas dos Corpos de prova do ensaio de tração Fonte: ASTM D638, 2016.

Os testes de tração foram realizados em uma máquina universal, com capacidade de 30 KN, acompanhados de um sistema de aquisição de dados, para medição eletrônica de deformação. Seguindo a metodologia de Mendonça 2018, cada corpo-de-prova foi ensaiado a uma velocidade de 1,0 mm/min para a medição do módulo de elasticidade e 5,0 mm/min para medição da resistência a tração.

#### 4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV - EDS)

O ensaio de MEV foi realizado no Laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica, no Instituto Nacional de Pesquisas Amazônicas (LTMOE/INPA) em um microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 em alto vácuo com voltagem de aceleração dos elétrons de 30 kV. As amostras utilizadas foram retiradas da região de fratura dos corpos de prova submetidos à análise de Tração. E foram cortadas em dimensões aproximadas de 10 x 10 x 5 mm. Seguiu-se com a montagem em suportes de alumínio (Stubs) com cola de prata da Baltec para metalização com ouro no metalizador SCD 050, uma de cada composição.

Em seguida as amostras foram submetidas para análise de EDS para caracterização da composição química.

#### 4.4. Cinética de cura do poliéster com adição do material vegetal

O estudo de cinética de cura foi realizado para as mesmas proporções do poliéster. E seguindo das quantidades de massa de material vegetal e da nanopartícula de haloisita. Seguindo as seguintes proporções: 0 % (polímero puro),



Poliéster mais 4 % de halosita mais o pericarpo do cupuaçu, poliéster mais 4 % de nanopartícula de haloisita, e poliéster mais o pericarpo do cupuaçu. O Pericarpo de cupuaçu utilizado foi passante na peneira de 200 mesh. Para a preparação das amostras seguiu as mesmas etapas, que seguimos na confecção das placas conforme Mendonça 2018.

O equipamento empregado, nos estudos de cinética de cura, foi o SDT Q600 da TA Instruments, localizado no Laboratório de Físico-química, da UFAM.

#### 4.4.1. Método com Variação da Temperatura

O estudo da variação da temperatura da cinética de cura seguiu recomendações das normas (ISO 11357-5, 2014; ASTM E698, 2016).

As curvas da taxa de conversão versus temperatura foram determinadas para as composições mencionadas anteriormente.

Foram quatro taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min) avaliadas e, para cada composição, foram realizadas três varreduras, com fluxo de gás nitrogênio 5.0 de 30 mL/min, em cadinho de alumina.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Microscopia eletrônica de varredura - EDS

A seguir serão apresentados os resultados referentes a análise de MEV acoplado ao EDS nas concentrações de 1 %, 2 % e 4 % em massa de nanopartículas de Haloisita (NPH) adicionadas a Resina poliéster já com aditivo retardante de cura. E análise de microscopia eletrônica de varredura para resina poliéster somente com aditivo retardante de cura (Pericarpo do cupuaçu - 2 % de massa).

#### 5.1.1. MEV/EDS para NPH1%

Para NPH1% foram realizadas análises em três escala 10 µm, 50 µm e 100 µm. Na Figura 15-c) percebe-se que não há uma visualização clara das nanopartículas de haloisita. É possível mensurar que houve baixa dispersão da nanopartícula (reforço termomecânico) na matriz (resina poliéster), sendo que nesta área da fotomicrografia não houve a detecção. Na Figura 16 é observado a distribuição de elementos presentes no NPH1%: 16-a) imagem de elétrons; 16-b) Imagem em camada de EDS; 16-c) EDS – elemento Oxigênio; 16-d) EDS- Carbono. Os elementos carbono e oxigênio detectados são característicos da Resina poliéster e do cupuaçu.

Dessa forma não foi identificado pela análise de EDS os elementos alumínio e silício, característicos da composição da nanopartícula de Haloisita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot(\text{OH})_4$ ). Então pode-se entender que é o aditivo retardante de cura se apresenta despreendendo – se da matriz polimérica. Demonstrando baixa interação matriz/carga como observado nas Figuras 15-b) e 15-a).

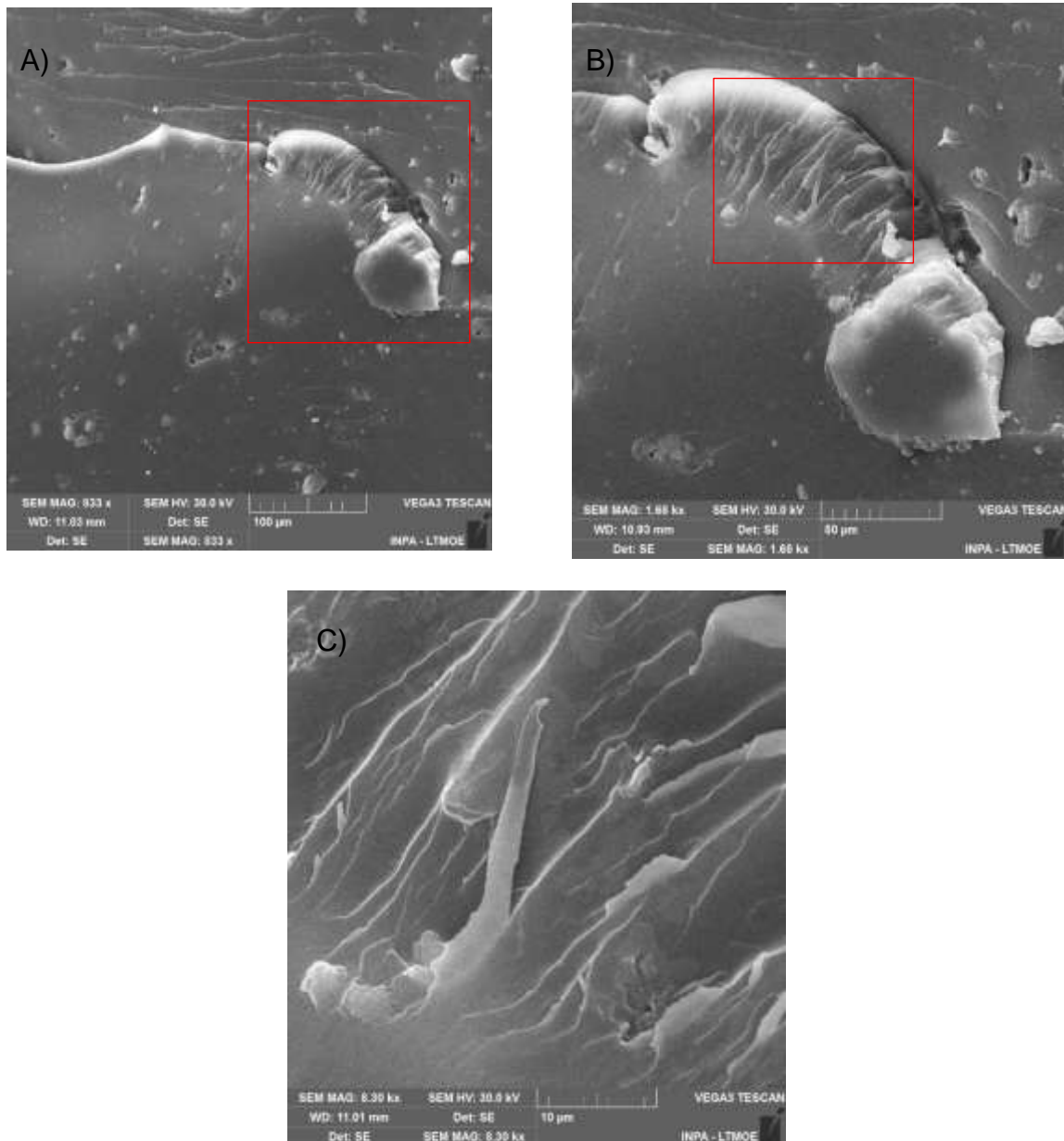


Figura 15. Imagens MEV de elétrons para a amostra de NPH1% em diferentes regiões e escala: (a) 100 µm, b) 50 µm e c) 10 µm.

A Tabela 4 apresenta as porcentagens de massa dos elementos químicos carbono e oxigênio nas amostras estudadas, indicadas pela análise de EDS. Para o carbono teve-se 67,26 % de massa e para o oxigênio 32,74 %.

Tabela 4. Resultados obtidos da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a amostra de NHP1% em porcentagem de massa (%).

<b>Espectro de Soma de Mapas</b>				
<b>Elemento</b>	<b>Tipo de Linha</b>	<b>Peso %</b>	<b>Sigma de Peso%</b>	<b>% do número atômico</b>
C	Série K	67.26	0.69	73.23
O	Série K	32.74	0.69	26.77
Total		100.00		100.00

A Figura 16 é a imagem MEV com a distribuição de elementos via mapas elementares encontrados para a amostra NPH1%.

Tem-se na Figura 16-a) a imagem de elétrons, 16-b) Imagem em camada de EDS, 16-c) EDS – elemento Oxigênio, 16-d) EDS- Carbono.

Sendo as contribuições em vermelho proveniente do carbono, verde associado ao oxigênio observados na Figura 16-b). As Figuras 16-c) e 16-d) coincidem com as parcelas individuais de cada elemento, carbono e oxigênio, respectivamente.

O oxigênio e o carbono encontrados na amostra pode ser proveniente tanto do Cupuaçu e da resina poliéster.

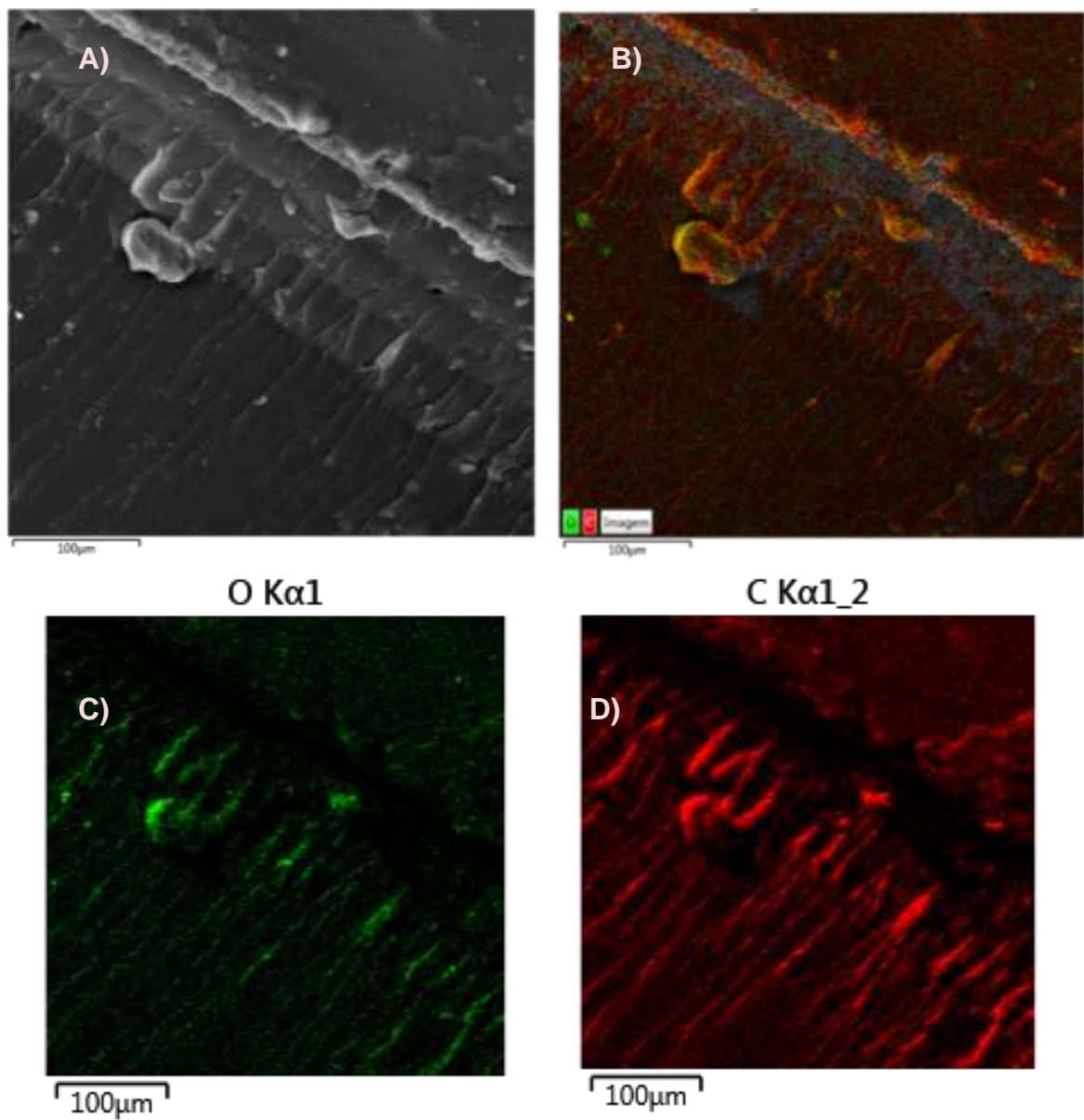


Figura 16. Imagem com a distribuição de elementos presentes no NPH1%: a) imagem de elétrons b) Imagem em camada de EDS c) EDS – elemento Oxigênio d) EDS- Carbono.

### 5.1.2. MEV/EDS para NPH2%

As imagens obtidas pela microscopia da amostra de NPH2% são mostradas na Figura 17.

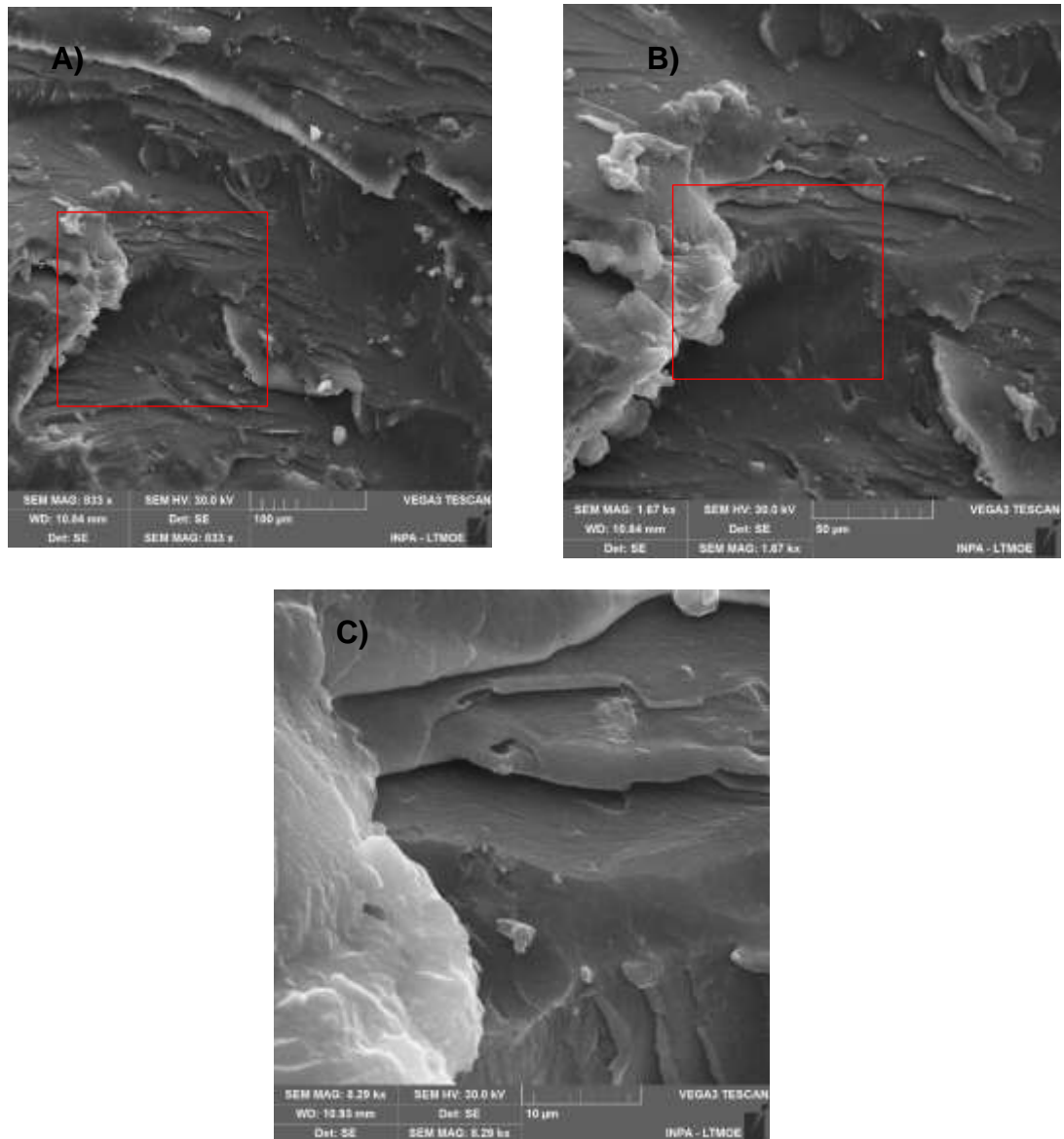


Figura 17. Imagens MEV de elétrons para a amostra de NPH2% em diferentes regiões e magnificações: (a) 100  $\mu\text{m}$ , b) 50  $\mu\text{m}$  e c) 10  $\mu\text{m}$ ).

Para NPH2% foram realizadas análises também em três escala 10 µm, 50 µm e 100 µm. Na Figura 17-b) percebe-se que há um desprendimento das cargas em relação a matriz, observado no canto esquerdo da imagem, que pode ser a ocorrência da baixa interação/adesão de aditivo retardante de cura com a resina poliéster. Entende-se também que para NPH2% houve baixa dispersão da nanopartícula (reforço termomecânico) na matriz (resina poliéster), sendo que nesta área da fotomicrografia não houve a detecção, devido talvez a uma baixa resolução.

Na Figura 17-a) é também demonstrado baixa interação matriz/carga como observado.

A Tabela 5 apresenta as porcentagens de massa dos elementos químicos carbono e oxigênio nas amostras estudadas, indicadas pela análise de EDS. Para o carbono teve-se 69,04 % de massa e para o oxigênio 30,96 %.

Tabela 5. Resultados obtidos da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a amostra de NHP2% em porcentagem de massa (%).

<b>Espectro de Soma de Mapas</b>				
<b>Elemento</b>	<b>Tipo de Linha</b>	<b>Peso %</b>	<b>Sigma de Peso%</b>	<b>% do número atômico</b>
C	Série K	69.04	0.10	74.82
O	Série K	30.96	0.10	25.18
Total		100.00		100.00

A Figura 18 é a imagem MEV com a distribuição de elementos via mapas elementares encontrados para a amostra NPH2%.

Na Figura 18 é observado a distribuição de elementos presentes no NPH2%: 18-a) imagem de elétrons; 18-b) Imagem em camada de EDS; 18-c) EDS – elemento Oxigênio; 18-d) EDS- Carbono. Os elementos carbono e oxigênio detectados são característicos da Resina poliéster e do cupuaçu.

Dessa forma não foi identificado pela análise de EDS os elementos alumínio e silício, característicos da composição da nanopartícula de Halosita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ).

Sendo as contribuições em vermelho proveniente do carbono, verde associado ao oxigênio observados na Figura 18-b). As Figuras 18-c) e 18-d)

coincidem com as parcelas individuais de cada elemento, carbono e oxigênio, respectivamente.

O oxigênio e o carbono encontrados na amostra pode ser proveniente tanto do Cupuaçu e da resina poliéster.

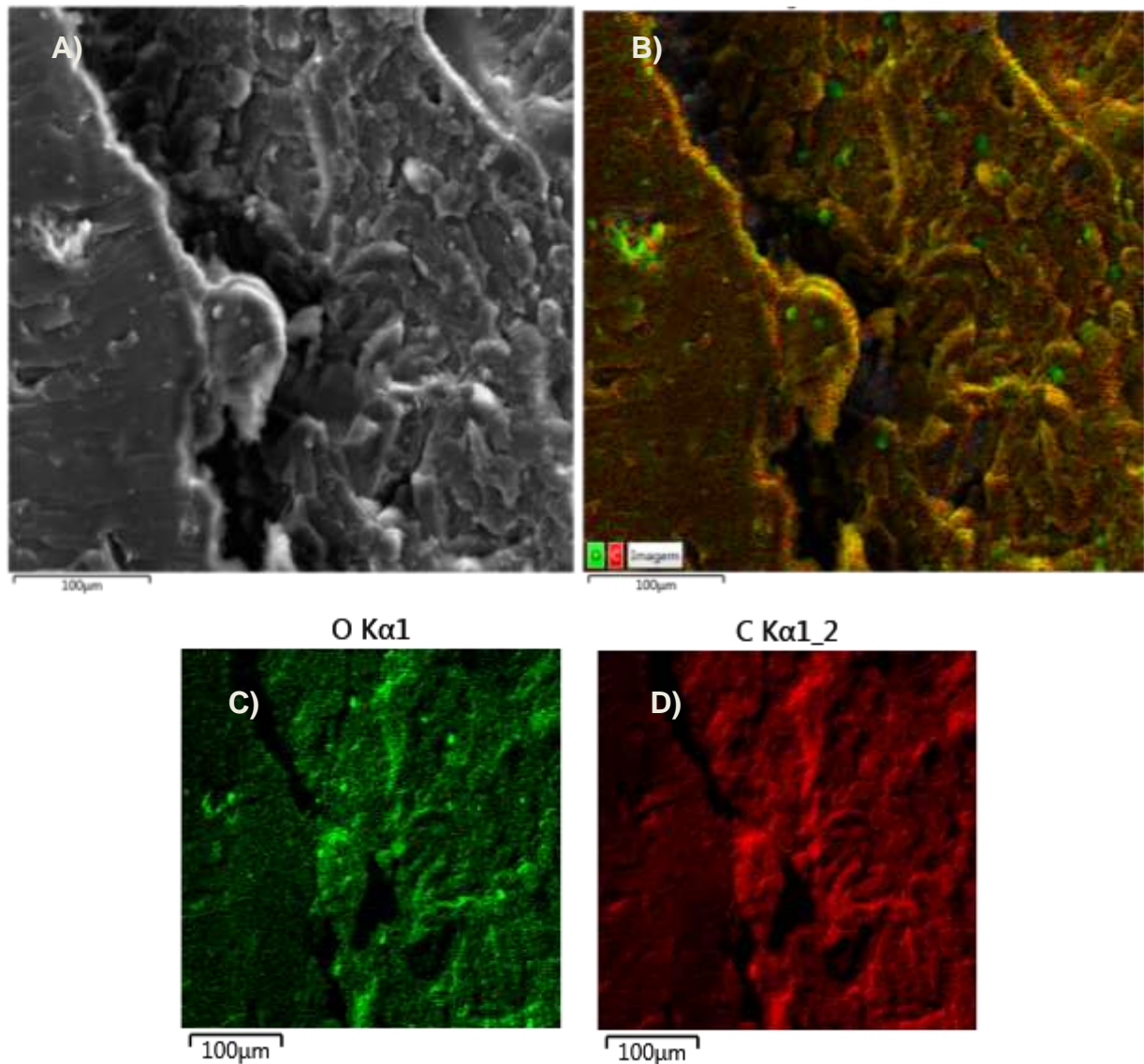


Figura 18. Imagem com a distribuição de elementos presentes no NPH2%: a) imagem de elétrons b) Imagem em camada de EDS c) EDS – elemento Oxigênio d) EDS- Carbono.



### 5.1.3. MEV/EDS para NPH4%

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura MEV- EDS para NPH4% estão dispostos na Figura 19 seguir:

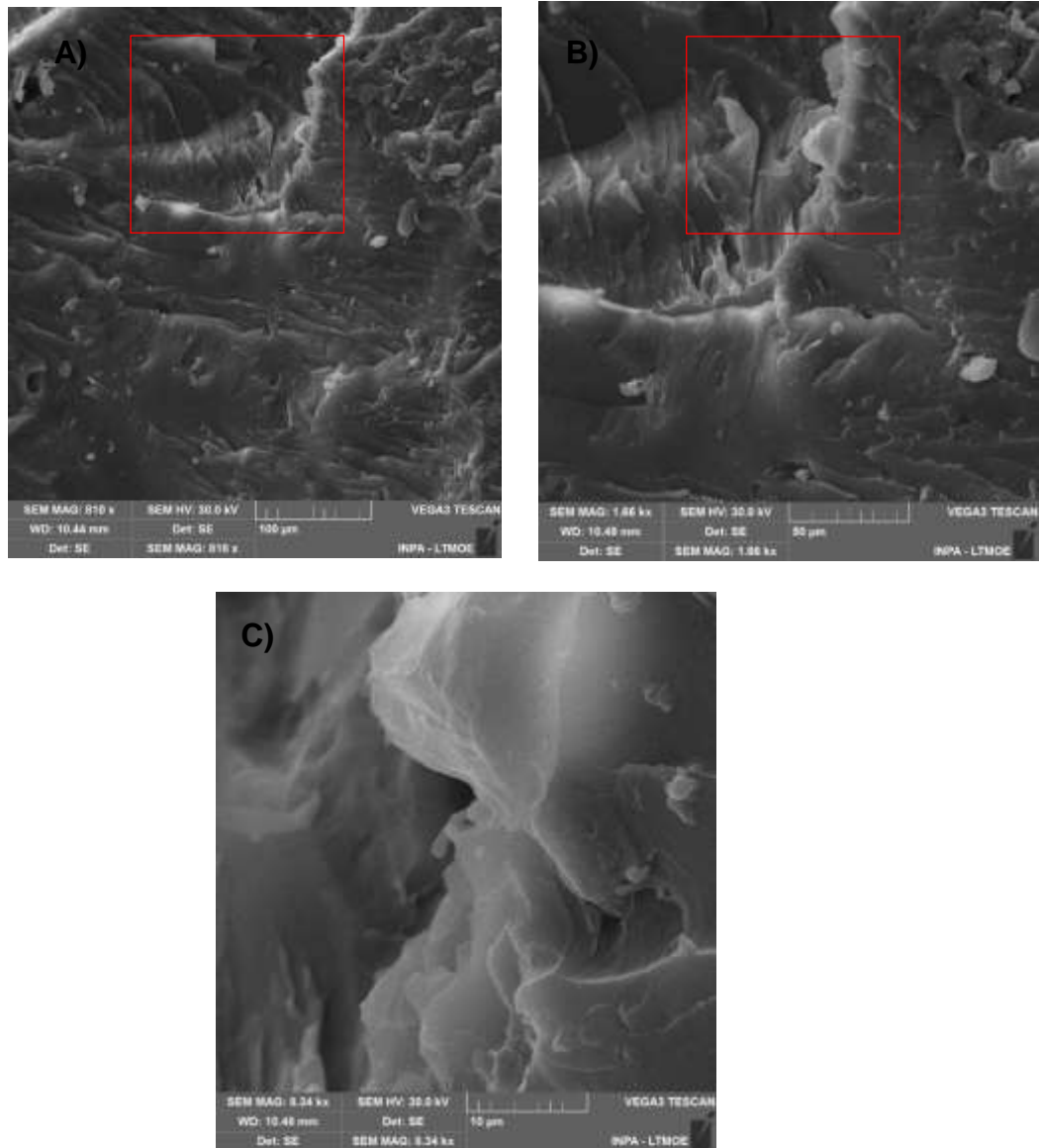


Figura 19. Imagens MEV de elétrons para a amostra de NPH4%: em escalas (a) 100 µm, b) 50 µm e c) 10 µm).

Para NPH4% foram realizadas análises também em três escala 10 µm, 50 µm e 100 µm. Na Figura 19-c) percebe-se que não há uma boa interação das interfaces das cargas em relação a matriz. Porém nesta resolução de 10 µm é possível notar pequenas partículas esferoidais que se assemelham a nanopartícula de haloisita.

Entende-se também que para NPH4% houve boa dispersão da nanopartícula (reforço termomecânico) na matriz (resina poliéster), sendo que nesta área da fotomicrografia houve a detecção.

Na Figura 19-b) e 19-c) é também demonstrado baixa interação matriz/carga como observado.

A Tabela 6 apresenta as porcentagens de massa dos elementos químicos carbono e oxigênio nas amostras estudadas, indicadas pela análise de EDS. Para o carbono teve-se 69,64 % de massa e para o oxigênio 30,36 %. Em relação aos outros elementos que poderiam estar presentes, a análise realizada não conseguiu quantificar.

Tabela 6. Resultados obtidos da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a amostra de NHP4% em porcentagem de massa (%).

<b>Espectro de Soma de Mapas</b>				
<b>Elemento</b>	<b>Tipo de Linha</b>	<b>Peso %</b>	<b>Sigma de Peso%</b>	<b>% do número atômico</b>
C	Série K	69.64	0.09	75.34
O	Série K	30.36	0.09	24.66
Total		100.00		100.00

A Figura 20 é a imagem MEV com a distribuição de elementos via mapas elementares encontrados para a amostra NPH4%.

Na Figura 20 é observado a distribuição de elementos presentes no NPH4% a) imagem de elétrons b) Imagem em camada de EDS c) EDS – elemento Oxigênio d) EDS- Carbono e) EDS – Alumínio. Os elementos carbono e oxigênio detectados são característicos da Resina poliéster e do cupuaçu. Dessa forma foi identificado pela análise de EDS o elemento alumínio, característico da composição da nanopartícula de haloisita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ). Apesar de não ter sido identificado o Silício, a presença do alumínio confirma que houve sim modificação da resina poliéster/ aditivo por meio da nanopartícula de haloisita.

Sendo as contribuições em vermelho proveniente do carbono, verde associado ao oxigênio e azul pertencente ao alumínio observados na Figura 20-a).

As Figuras 20-c) e 20-d) e 20-e) coincidem com as parcelas individuais de cada elemento, carbono, oxigênio e alumínio respectivamente.

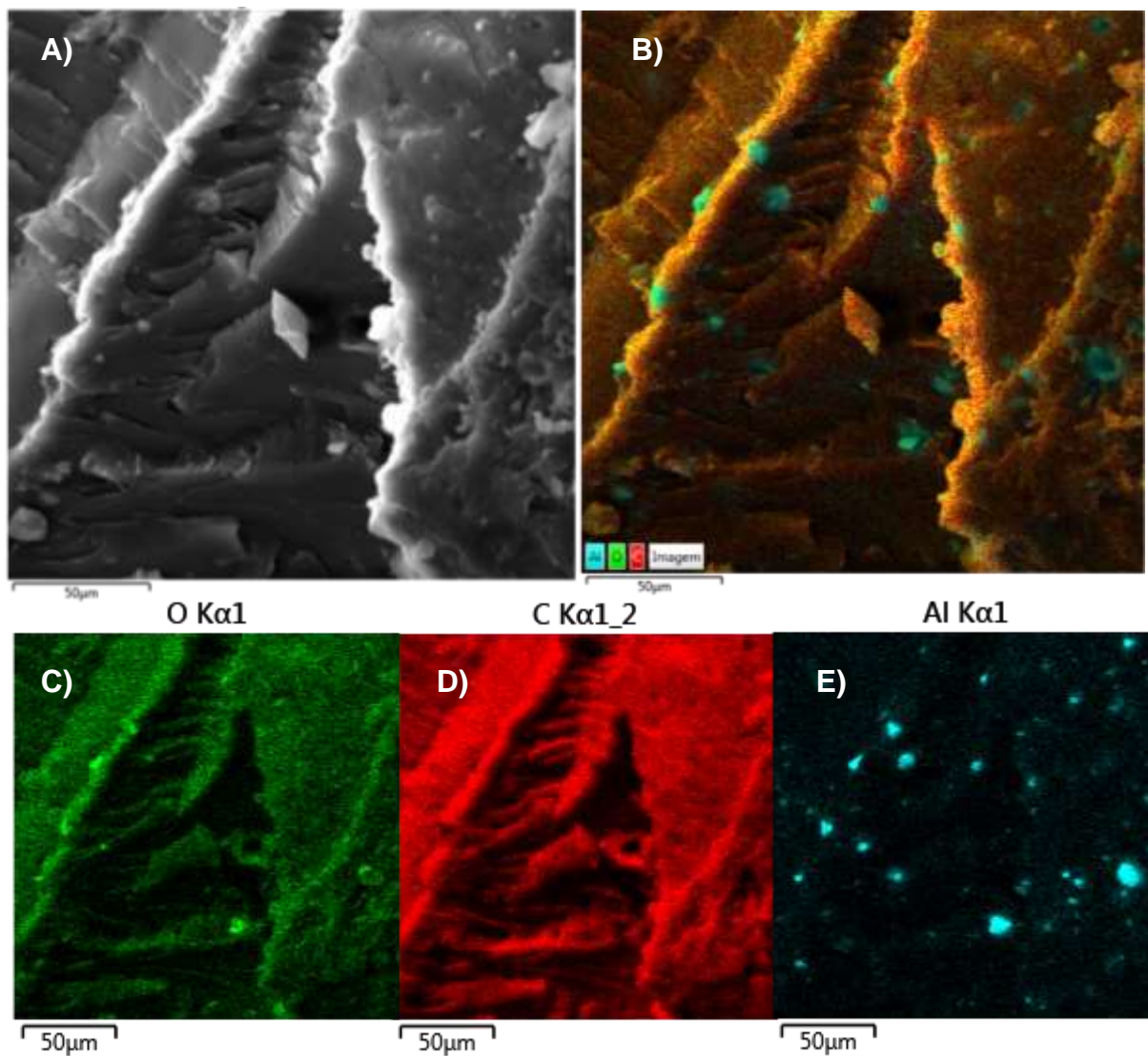


Figura 20. Imagem com a distribuição de elementos presentes no NPH4%: a) imagem de elétrons b) Imagem em camada de EDS c) EDS – elemento Oxigênio d) EDS- Carbono e) EDS – Alumínio.

#### 5.1.4. MEV Resina poliéster/ Aditivo retardante de cura (Cupuaçu 2%)

Na Figura 21 é observado a imagem MEV da Resina poliéster com aditivo retardante de cura a 2% de massa. Observa-se que o pericarpo do cupuaçu foi disperso na matriz polimérica e que apresentou uma boa molhabilidade, no entanto, na imagem é possível observar um desprendimento na interface matriz/aditivo. Isso demonstra que, apesar de ocorrer a migração das substâncias químicas responsável pelo retardamento, do material vegetal para a matriz, a interface entre os componentes era fraca.

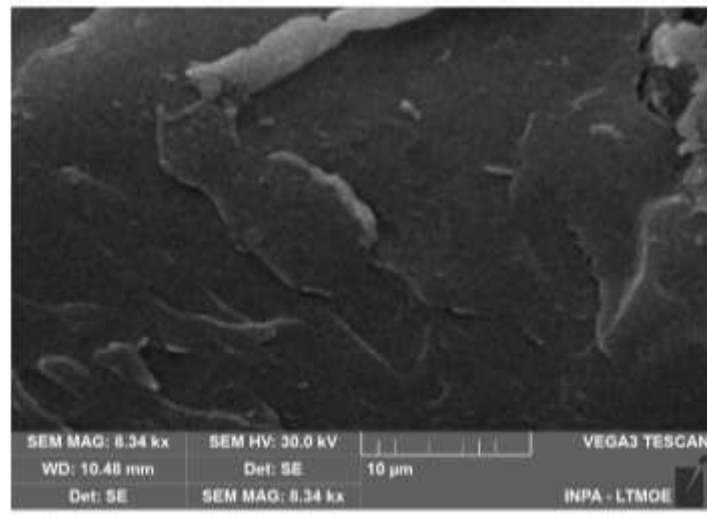


Figura 21. Imagens MEV de elétrons para a amostra de Resina poliéster com aditivo retardante de cura a 2 % de massa. em escala de (a) 10 µm.

## 5.2. Ensaio de Tração

### 5.2.1. Resistência à tração

Os resultados dos ensaios de tração estão apresentados na Figura 22 para o poliéster puro e o poliéster com adição do pericarpo do cupuaçu como retardante de cura na concentração de 2 % em massa. E mais o poliéster/aditivo com as concentrações de 1 %, 2 % e 4 % em massa adicionadas de nanopartículas de haloisita.



Figura 22. Resistência à tração do poliéster puro e do poliéster com adição da casca do cupuaçu e com nanopartículas de haloisita.

Observou-se uma redução da resistência mecânica em tração das composições com adição de material vegetal e mais as nanopartículas em relação ao polímero puro (entre 8 % e 25 %, aproximadamente, nos valores médios).

De acordo com a literatura (Medonça,2018) a redução de resistência mecânica observada está relacionada com pontos de concentração de tensões produzidos pela presença das partículas do material vegetal e do nanomaterial, com fraca aderência entre as fases partícula-polímero, como observado nas análises das imagens de MEV. Este efeito negativo nas propriedades mecânicas pode ser minimizado pela redução de tamanho de partícula do material vegetal. A redução de tamanho de partículas pode também beneficiar o efeito de retardo de cura do poliéster devido ao aumento da área superficial específica, que aumenta a interação partícula-polímero.

Para o polímero com o retardante de cura sem adição de nanopartículas foi observado que a tensão máxima variou próxima de 25 MPa. Para os CP's de compósitos produzidos com adição de 1 % observou-se que na média a tensão máxima foi de aproximadamente 29 Mpa, obtendo uma maior resistência a tração que os CP's de Resina/Cupuaçu, porém sendo inferior ao polímero puro.

Observou-se no gráfico da Figura 22 que com adição de 4 % obteve-se um aumento na tensão máxima em relação ao polímero/retardante de cura, de 25 MPa para aproximadamente 31 MPa na média. Tem-se que esse teor de adição de nanoargilas de haloisita demonstrou melhor influência nas propriedades de resistência a tração quando comparados a adição de 1 % e 2 %. Esse resultado pode significar que nesse teor houve uma melhor interação na interface nanopartícula/polímero – retardante de cura. Porém em relação ao poliéster puro, com tensão máxima de 34Mpa, ficou abaixo, mas ainda assim próxima ao resultado de resistência a tração.

A redução de resistência mecânica observada no poliéster com adição de 2 % de aditivo retardante de cura está relacionada com pontos de concentração de tensões produzidos pela presença das partículas do material vegetal, com fraca aderência entre as fases partícula-polímero. Este efeito negativo nas propriedades mecânicas pode ser minimizado pela redução de tamanho de partícula do material vegetal. A redução de tamanho de partículas pode também beneficiar o efeito de retardo de cura do poliéster devido ao aumento da área superficial específica, que aumenta a interação partícula-polímero.

Na Figura 22 também observou-se que com adição de 2 % obteve-se um aumento na tensão máxima em relação ao polímero/retardante de cura, de 25 MPa para aproximadamente 30 MPa na média. Tem-se que esse teor de adição de nanoargilas de haloisita demonstrou influência melhor nas propriedades de resistência a tração quando comparado ao teor de 1 % de nanopartículas de haloisita. Esse resultado pode significar que nesse teor houve uma melhor interação na interface nanopartícula/polímero –retardante de cura. Porém em relação ao poliéster puro, ficou abaixo quando comparado, sendo o poliéster puro com tensão máxima de 34 Mpa.

Devido que este trabalho visa estudar os ganhos de resistência mecânica da adição de nanopartículas de haloisita na resina poliéster já aditivada com o pó do cupuaçu, os resultados foram satisfatórios, pois teve-se ganhos de 11 % a 19,2 % quando comparados os corpos de prova com adição de nanopartículas sobre os corpos de prova da resina poliéster aditivada com pó de cupuaçu. Nas tabelas 7 e 8 é observado o percentual de perda em relação a resistência sobre a resina poliéster pura e os ganhos com as adições de nanopartículas sobre a resina aditivada com cupuaçu.

Tabela 7. Perda de Resistência comparado a Resina Pura.

<b>Material</b>	<b>Perda sobre a resina pura</b>
Resina Aditivada (Cupuaçu)	24%
NPH1	15%
NPH2	11,8%
NPH4	8,8%

Tabela 8. Ganho de Resistência comparado a Resina Aditivada.

<b>Material</b>	<b>Ganhos sobre a resina aditivada (Cupuaçu)</b>
NPH1	11,5%
NPH2	15,4%
NPH4	19,2%

### 5.2.2. Módulo de elasticidade

Os resultados dos módulos de elasticidade nos ensaios de tração (Figura 23) mostram valores de  $6,7 \pm 0,5$  GPa,  $4,4 \pm 1,0$  GPa,  $2,8 \pm 0,3$ , e  $3,4 \pm 0,06$  GPa GPa  $3,6 \pm 0,05$  GPa, para adição de nanopartículas de haloisita, com adição de aditivo retardante de cura, e para o poliéster puro nas concentrações de 1 %, 2 %, 4 %, 2 % em massa, respectivamente. Observou-se, portanto, o módulo de elasticidade em NPH4% foi menor, entende-se que este material se deforma de forma melhor e suporta uma tensão semelhante ao poliéster puro, como observado nos resultados de tensão máxima.

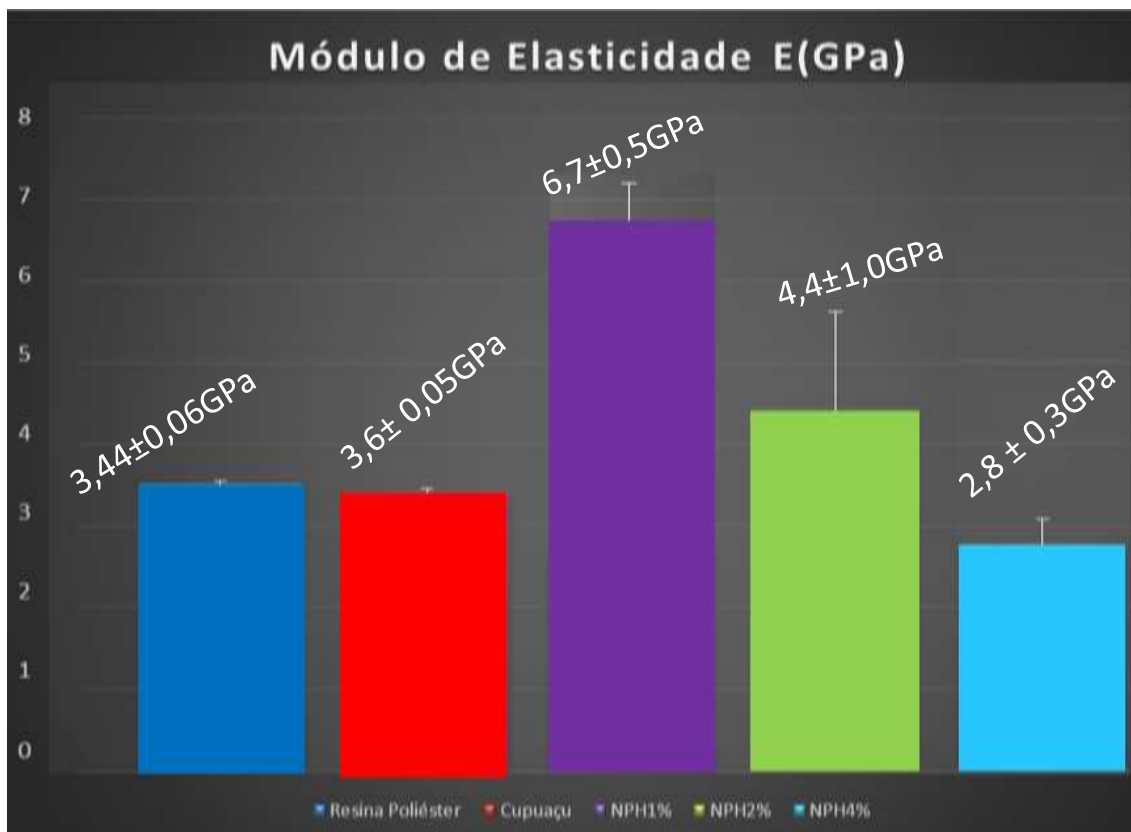


Figura 23. Resultado das médias do módulo de elasticidade do poliéster puro e das misturas de poliéster mais com a casca do cupuaçu e nanopartículas de haloisita.

### 5.3. Análise térmica

#### 5.3.1 Termogravimetria - Poliester puro e com Aditivo retardante de cura - cupuaçu 2%

Os resultados das análises térmicas feitos pelo TGA encontram-se nas Figuras 24 e 25. E a análise da resina poliéster pura foi empregada com o intuito de comparar seu comportamento com a resina aditivada e com a mistura de nanopartículas junto a resina aditivada.

A partir das curvas de TG é possível observar a temperatura onde a taxa da perda de massa é máxima.

Observando o gráfico representado na Figura 24 e comparando com o gráfico da Figura 25, observa-se que não se tem uma variação significativa de degradação térmica do poliéster puro, em relação do poliéster aditivado com 2 % do pericarpo do



cupuaçu, porém é possível perceber que a curva do poliéster com cupuaçu está um pouco mais distante da curva do poliéster puro. Fazendo que o cupuaçu se comporte como um possível retardante da degradação do poliéster (Mendonça,2018).

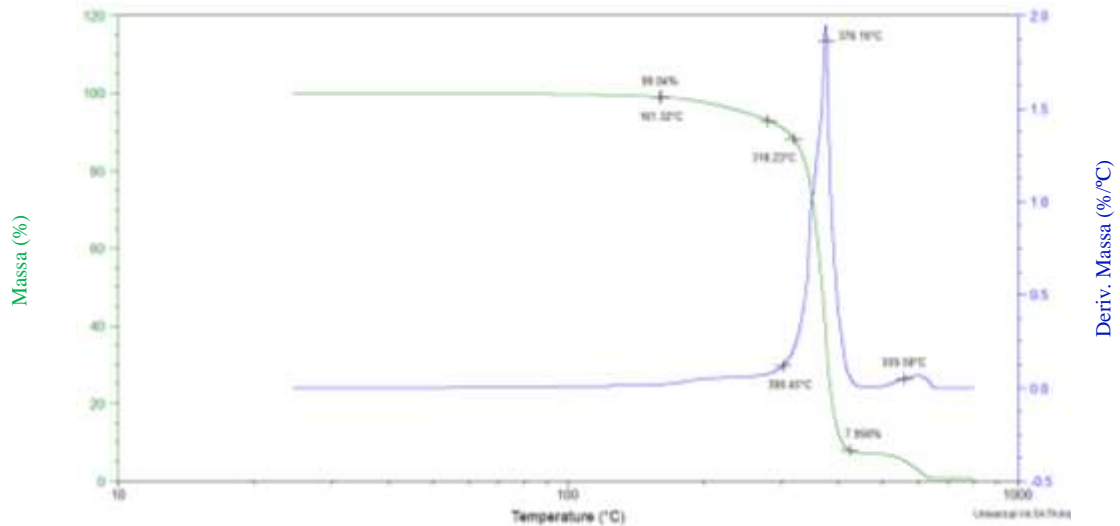


Figura 24. Análise termogravimétrica do poliéster puro.

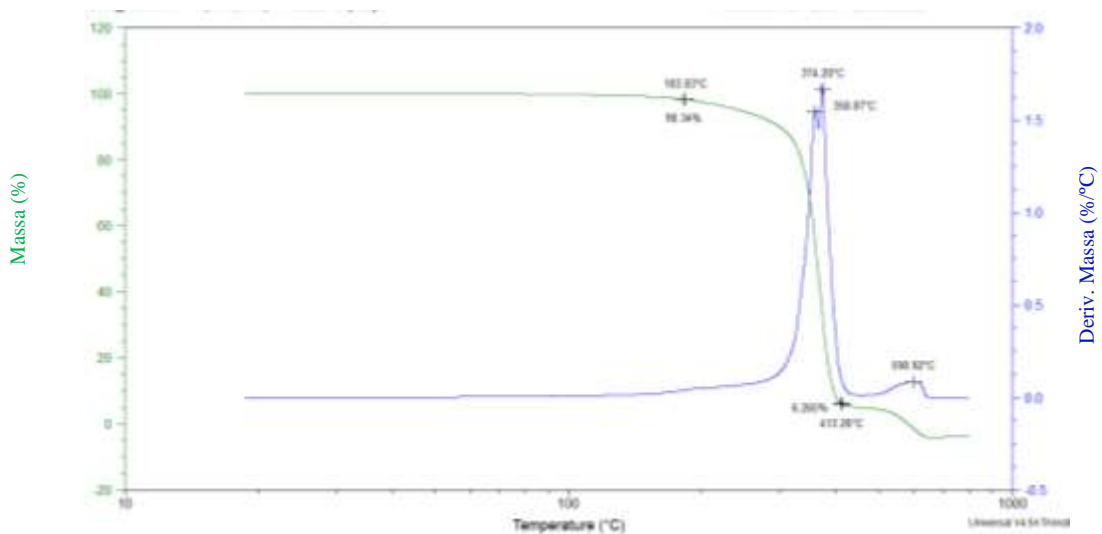


Figura 25. Análise termogravimétrica do poliéster com 2 % de cupuaçu.

É observado na literatura uma semelhança entre os gráficos de TGA (Figura 24 e 25) do polímero puro e com retardante de cura, e o gráfico obtido na literatura (Figura 47, Mendonça, melo e Nunez, 2018) onde é dividido a perda de massa em duas etapas, uma associada a degradação das moléculas de poliéster e a segunda é

associada a degradação das moléculas de estireno, que tem maior estabilidade térmica (RAMIS e SALLA 1995).

A perda de massa pode ser dada pelo pico da derivada em 376,16 °C, representados pelo poliéster na Figura 24. Sendo assim, os resultados mostraram que não houve o primeiro estágio de degradação referente à perda de umidade, justificado o caráter hidrofóbico da resina (SANCHEZ et al., 2010). Apenas ocorreu o evento do segundo estágio, em 376,16 °C, na qual foi constatada a perda de 92 % de massa restando 8 % de resíduos.

Na DTG do cupuaçu podemos observar dois picos na DTG, um com 358,87 °C, após ele uma pequena declinação na curva e um outro pico de 374,20 °C. Nessas curvas de DTG é possível observar que a primeira temperatura é uma transição de segunda ordem, atribuída a perda de água ou eventual evaporação de anidrido ftálico, mas o evento principal é uma transição de primeira ordem relativo à degradação da resina poliéster e do estireno (Tibiletti,2012).

### 5.3.2 DSC - Poliéster puro e com aditivo retardante de cura - cupuaçu 2%

Os resultados obtidos pela análise do poliéster com adição de 2% de pericarpo de cupuaçu e do poliéster puro por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC) estão representados na Figura 26 e 27 respectivamente.

As amostras usadas na análise são as mesmas apresentadas na análise de TGA. O ensaio foi realizado com a taxa de aquecimento de 10 °C/min<sup>-1</sup>.

Os primeiros vales que observamos em aproximadamente em 362°C, que podemos dizer que se trata da degradação térmica do poliéster, os picos de 413,38 °C pode-se atribuir as moléculas de estireno fracamente ligadas a estrutura do polímero, enquanto os picos de em média de 590 °C estão relacionados aos resíduos do material. (Mendonça, Melo e Nunez 2018, Martin 2007, SANCHEZ, ZAVAGLIA e FELISBERTI 2000, RAPONI, Junior e Almeida 2017).

Podemos observar o comportamento da DSC discutido por meio das Figuras 26 e 27.

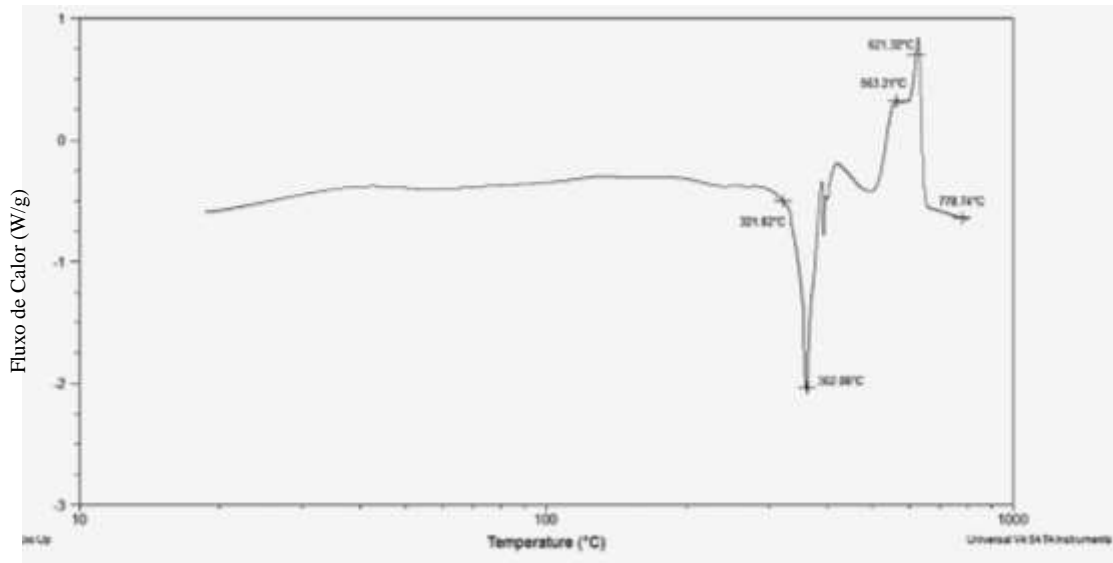


Figura 26. Análise de calorimetria exploratória diferencial do poliéster com %2 de pericarpo de cupuaçu.

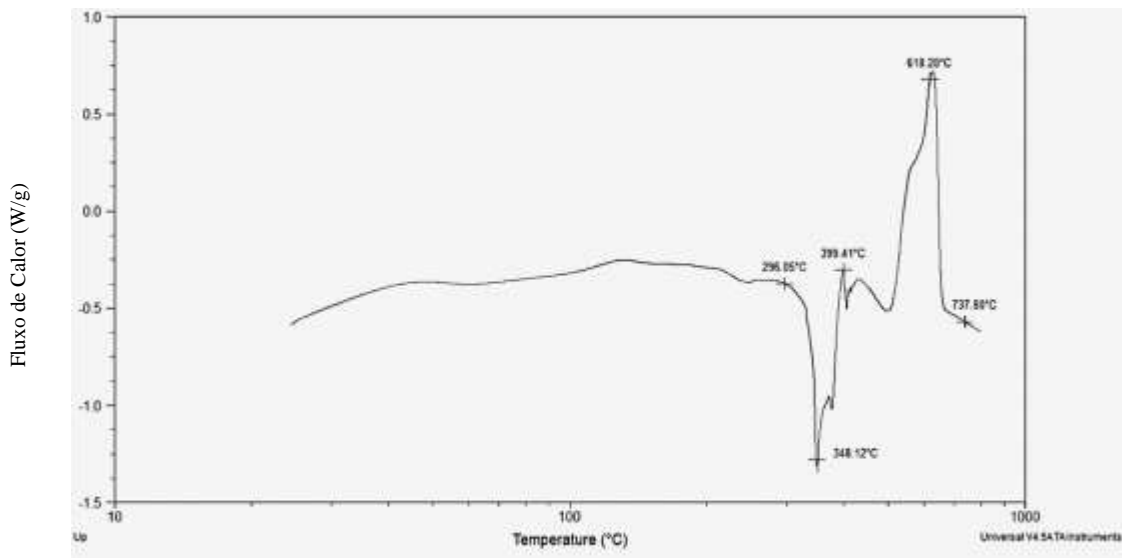


Figura 27. Análise de calorimetria exploratória diferencial do poliéster puro.

### 5.3.3 TGA/DSC – Nanopartículas de halosita a 1 %, 2 % e 4 %

A seguir são apresentados os resultados de TGA/DTG e DSC para as adições de 1 %, 2 % e 4 % de nanopartículas de haloisita respectivamente.

Duas etapas principais de perda de massa podem ser observadas na Figura 28, 29 e 30. Não se observou variação significativa do processo de degradação térmica do poliéster/ retardante de cura em relação a adição de 1 %, 2 % e 4 % de nanopartículas.

Para a Figura 28, observa-se na primeira etapa de perda de massa, ocorreu uma perda de massa de 90,8 % de massa, com pico de derivada em 381,84 °C, associada, a degradação das moléculas de poliéster. Na segunda etapa de degradação, o poliéster puro teve perda de massa de 7,5 %, com pico de derivada da curva de degradação em 569,89 °C. Esta etapa de degradação é associada a moléculas de estireno e aos resíduos do material com maiores estabilidades térmicas (HANEMANN, SCHUMACHER e HAUBELT, 2010). A Figura 29 e 30 apresentaram comportamento semelhante em relação as curvas TGA/DTG tendo um leve aumento na temperatura de degradação.

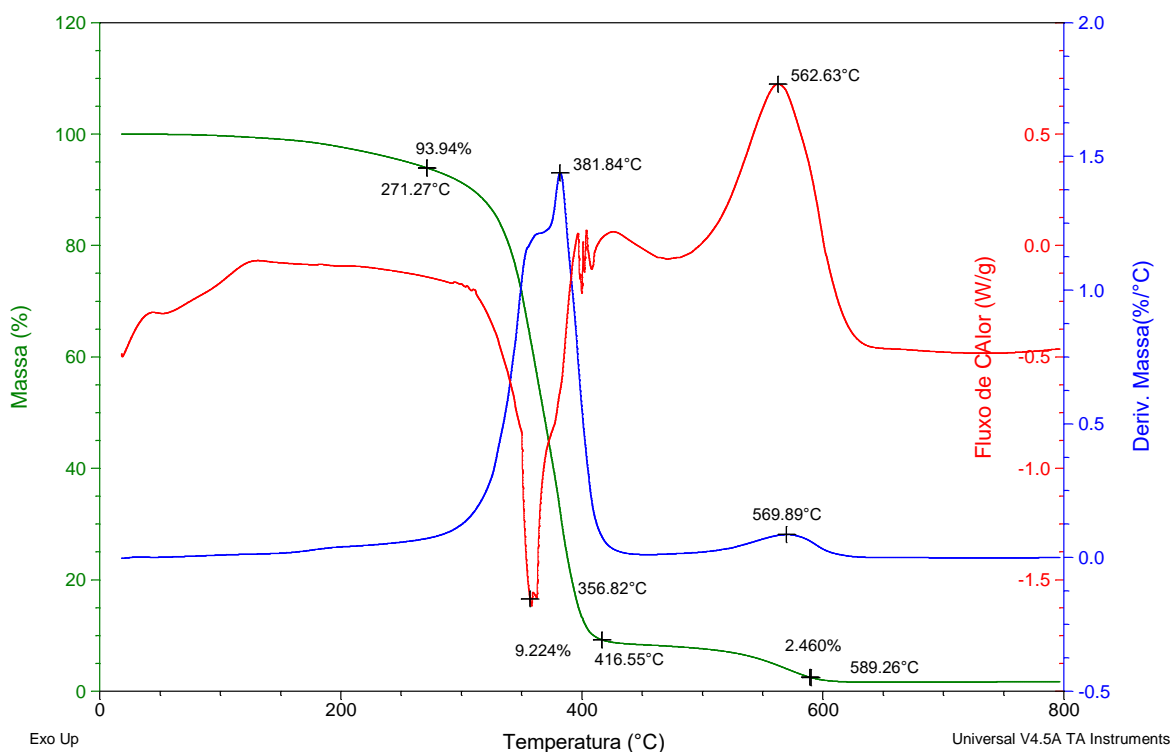


Figura 28 Curva TGA/DTG e DSC para 1% de Haloisita.

Em relação as curvas de DSC os vales e picos estão de acordo com os dados apresentados nas análises de TGA do poliéster/ retardante de cura e em relação a adição de 1 %, 2 % e 4 % de nanopartículas. Os vales, a aproximadamente 360 °C, referenciam-se a degradação térmica do poliéster; os picos, a aproximadamente

400 °C, correspondem a moléculas de estireno fracamente ligadas a estrutura molecular do polímero; os picos, a aproximadamente 550 °C, estão relacionados aos resíduos dos materiais mais estáveis termicamente, que são notados devido a varredura de temperatura mais elevada (TEODORO, TEIXEIRA, CORRÊA, CAMPOS, MARCONCINI, & MATTOSO, 2011).

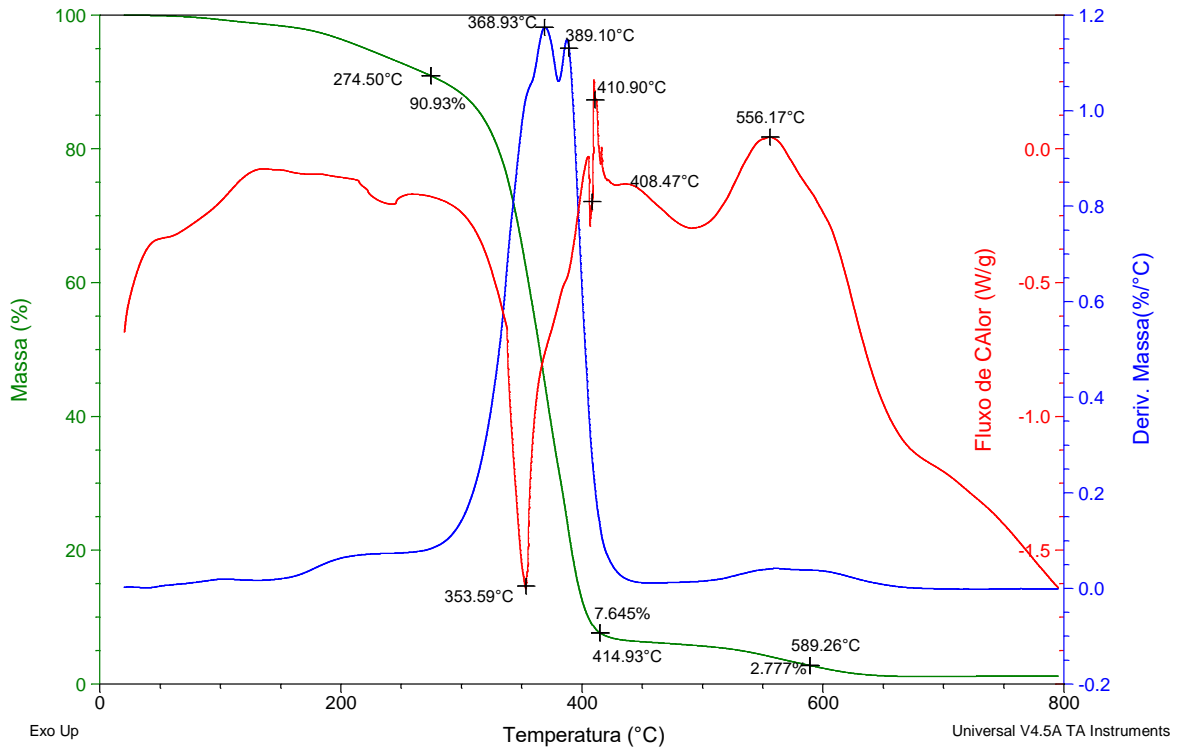


Figura 29. curva TGA/DTG e DSC para 2% de haloisita.

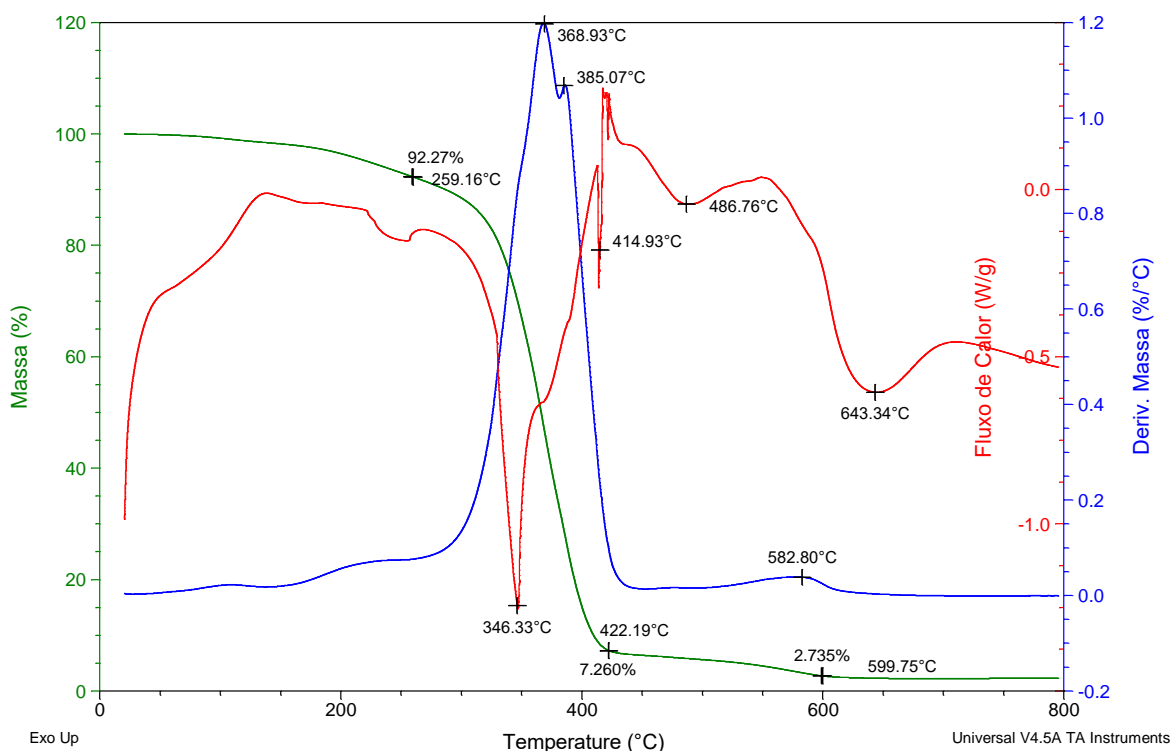


Figura 30. curva TGA/DTG e DSC para 4% de haloisita.

## 5.4. Cinética de Cura

### 5.4.1. Energia de Ativação

O gráfico de energia de ativação versus grau de conversão das amostras de poliéster puro e de poliéster com o aditivo, representado na Figura 31, foi gerado a partir de orientações da norma ASTM E698 – 16. A energia de ativação foi calculada para o grau de conversão de 2 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 % e 90 %, para cada amostra, e a média dos valores foi determinada em cada ponto.

Para determinação da energia de ativação aplicamos o modelo de a lei de Arrhenius:

$$k(T) = k_0 \cdot \exp \left( -E / RT_{abs} \right) \quad \text{Equação 10}$$

Sendo,  $k_0$  uma constante,  $E$  a energia de ativação,  $R$  a constante dos gases e  $T_{abs}$  a temperatura absoluta.

E a energia de ativação foi calculada, segunda a ASTM E698, 2016:

$$E \cong -2,19R. [ d \log_{10} \beta / d( 1 / T_{j,r} ) ] \quad \text{Equação 11}$$

Onde:  $\beta$  é a taxa de aquecimento e  $T_{j,r}$  é a temperatura no tempo  $j$  da reação. Assim, adquirimos os seguintes resultados para a energia de ativação

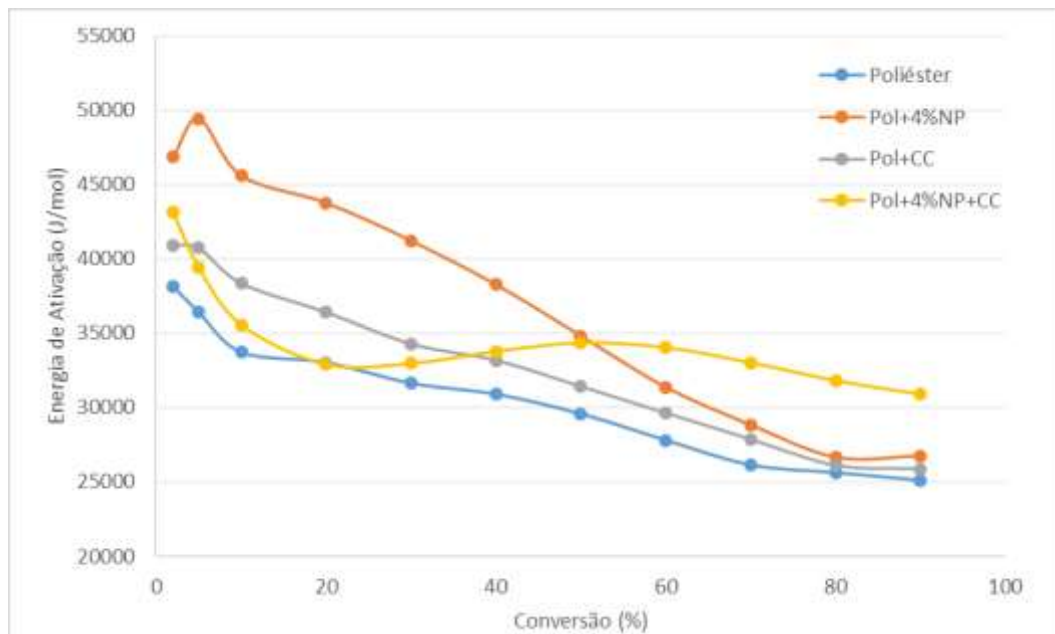


Figura 31. Energia de ativação versus grau de conversão da resina de poliéster pura e da resina com adição dos aditivos (Cupuaçu e Nanopartículas de haloisita).

Na Figura 31 podemos observar que a resina pura, teve a tendência de redução dos valores da energia de ativação com o aumento da conversão, isso se dá pelo comportamento ser típico de uma reação auto catalítica. Onde observou-se uma energia de ativação inicial menor que as demais composições.

Enquanto observa-se que a composição com 4 % de nanopartícula de haloisita, teve uma energia de ativação mais elevada que as outras, em seguida um aumento da energia e após isso a redução da energia de ativação conforme a conversão aumenta, o que nos indica uma reação de aceleração. Este aumento durante o percurso da conversão deve-se à nanoargila. Na composição do poliéster mais a nanopartícula à 4 % e o pericarpo do cupuaçu é observado uma energia de

ativação inicial menor que as outras duas composições e ao longo da conversão devido a nanopartículas tem-se a elevação desta energia. Retardando de certa forma a cura.

Estes resultados supõem o retardamento da conversão do grau de cura superior ao poliéster com pericarpo de cupuaçu.

O aumento da energia de ativação nas composições analisadas ocorre pela introdução dos aditivos que foram adicionadas a formulação. No trabalho de (Mendonça, Melo e Nunez 2018), observou que a composição de poliéster com 2 % em massa vegetal atingiu os maiores valores de energia de ativação, pois para que ocorressem as reações entre o poliéster e o estireno foi necessário fornecer mais energia do que nas outras composições, assim atrasando o tempo do processo de cura total, ainda afirma que as substâncias químicas liberadas pelo material vegetal.



## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi verificada a influência termomecânica que o a Nanopartícula de haloisita (NPH) nos teores de 1 %, 2 % e 4 % tiveram quando adicionados à Resina Poliéster Insaturada pura e com a casca do Cupuaçu (pericarpo) sendo como retardante de cura. Como também foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada ao EDS para verificar a dispersão do material na matriz polimérica.

Para a análise de MEV/EDS:

- Para NPH4% nas escalas de 10µm, 50 µm e 100 µm. percebe-se que não há uma boa interação das interfaces das cargas em relação a matriz. Porém nesta resolução de 10 µm é possível notar pequenas partículas esferoidais que se assemelham a nanopartícula de haloisita.
- Foi identificado pela análise de EDS o elemento alumínio, característico da composição da nanopartícula de haloisita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ). Apesar de não ter sido identificado o Silício, a presença do alumínio confirma que houve sim modificação da resina poliéster/ aditivo por meio da nanopartícula de haloisita.

Em relação às análises mecânicas de  $\sigma - \epsilon$ :

- Para os CP's de compósitos produzidos com adição de nanopartículas de haloisita, todos apresentaram valores de tensão máxima acima cerca de 11 % a 19,2% dos CP's de Resina/Cupuaçu, porém sendo inferior ao polímero puro cerca de 8% a 15%.
- Para o módulo de elasticidade em NPH4% foi menor, entende-se que este material se deforma de forma melhor e suporta uma tensão semelhante ao poliéster puro, como observado nos resultados de tensão máxima.

Na análise de TG/DTG e DSC:

- Não se observou variação significativa do processo de degradação térmica do poliéster/ retardante de cura com a adição de 1 %, 2 % e 4 % de nanopartículas.

Na análise de Cinética de Cura:

- Observou-se que a composição com 4 % de nanopartícula de haloisita, teve uma energia de ativação mais elevada que as outras, em seguida um aumento da energia e após isso a redução da energia de ativação conforme a conversão aumentava, o que nos indica uma reação de aceleração. Este aumento durante o percurso da conversão deve-se à Nanoargila.

## REFERÊNCIAS

AKCELRUD, L. **Fundamentos de ciência dos polímeros**, São Paulo: Manole, 2007.

AMPELLI, C. et al. **Calorimetric Study of the Inhibition of Runaway Reactions During Methylmethacrylate Polymerization Processes**. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 19, p. 419–424, 2006.

ANTONUCCI, V. et al. **Real Time Monitoring of Cure and Gelification of a Thermoset Matrix**. *Composites Science and Technology*, v. 66, p. 3273– 3280, 2006.

ASTM D5023. **Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Three-Point Bending)**, 2015.

ASTM D638. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, 2016.

ASTM D6604-00. **Standard Practice for Glass Transition Temperatures of Hydrocarbon Resins by Differential Scanning Calorimetry**, Reaprovada em 2013.

ASTM E2070. **Standard Test Method for Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using Isothermal Methods**, 2013.

ASTM E698. **Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method**, 2016.

AURER, J.H, E KASPER AB. **“Polymers with unlimited possibilities.”** Em *Unsaturated Polyester Resins*. 2003.

AURER, JÜRGEN H., E AB KASPER. **Unsaturated Polyester Resins- Polymers with unlimited possibilities**. Germany: VERLAG MODERNE INDUSTRIE, 2003

BRIGATTI, M. F., Galán, E., & Theng, B. K. G. (2013). **Structure and Mineralogy of Clay Minerals**. *Handbook of Clay Science*, 21–81. doi:10.1016/b978-0-08-098258-8.00002-x.

BRUINS, Paul F. **Unsaturated Polyester Technology**. Polytechnic Institute of New York, Brooklyn: Gordon e breach, 1976.

BOURBIGOT, S.; DEVAUX, E.; FLAMBARD, X.; **Flammability of Polyamide-6/clay hybridnanocomposites textiles**. *Polymer Degradation and Stability*, v.75, p397-402, 2002.

ANON. **Curso Básico Intensivo de Plásticos**. Jornal de Plásticos, Niterói, 1997.

CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. Tradução Sergio Murilo Stamile Soares.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2.ed. São Paulo. ArtLiber Editora, 2006.

CASTRO, Alessandro Justino et al. **Resina poliéster: propriedades mecânicas**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina, 2003.

CIMINELLI, R. R. **Critério para a formulação de cargas e reforços minerais em termoplásticos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO PLÁSTICO REFORÇADO, 5., 1988, São Paulo. Anais. São Paulo: Associação Brasileira de Plástico Reforçado, 1988. p.71-73.

CRAWFORD, R. J.; **Plastics Engineering**, 2<sup>o</sup> edition, Pergamon Press, 1987.

CHANDA, M.; **Plastics Technology Handbook**, Inc., 1987

DENARI, G.B.; Cavalheiro, E. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. São Carlos, Julho/Agosto 2012.

DE PAOLI, M.-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Chemkeys, 2<sup>a</sup> versão on-line, 2008.

Duarte, H. A. (2016). **Molecular Simulation of Nanosized Tubular Clay Minerals. Nanosized Tubular Clay Minerals - Halloysite and Imogolite**, 331–359. doi:10.1016/b978-0-08-100293-3.00014-5.

FRIES, E. et al. **Identification of Polymer Types and Additives in Marine Microplastic Particles Using Pyrolysis-GC/MS and Scanning Electron Microscopy**. Environmental Science Processes & Impacts, v. 15, p. 1949 – 1956, 2013.

GIOLIOTO, I.- **Apostila de Métodos Termoanalíticos**. vol.2, IQ/USP, 1987.

GRAZUL, Ed. **"History and future of unsaturated polyesters."** Em *Unsaturated Polyester Technology*, por Paul F. Bruins, 3 - 10. Linden, New Jersey: Marco Chemical Division - W.R Grace & Co, 1976.

HANEMANN, T.; SCHUMACHER, B.; HAUBELT, J. **Polymerization Conditions Influence on the Thermomechanical and Dielectric Properties of Unsaturated Polyester–Styrene-Copolymers.** *Microelectronic Engineering*, v. 97, p. 15 – 19, 2010.

IONASHIRO, M. GIOLITO, I.; **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial.** São Paulo: Giz, 2005.

ISO 11357-5. Part 5: **Determination of characteristic reaction-curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion..** *Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC)*, 2014.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>. Disponível em: . Acesso em: 22 mar. 2020.

IUPAC. **Materials Chemistry Edu: Green Materials.** 2012. Disponível em: Acesso em: 25 março de 2021.

JOUSSEIN, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., & Delvaux, B. (2005). **Halloysite clay minerals — a review.** *Clay Minerals*, 40(04), 383–426. doi:10.1180/0009855054040180

KERR, PAUL F. (1952). **"Formation and occurrence of clay minerals"**. *Clays and Clay Minerals*.1(1):1932.Bibcode:1952CCM.....1...19K.doi:10.1346/CCMN.1952.0010104

KINNEY, G. F.; **Engineering Properties and Applications of Plastics**, John Wiley & sons, Inc., 4<sup>o</sup> edition,1967

MISHRA, S. et al. **Radiation Induced Crosslinking Effect on Semi-Interpenetrating Polymer Networks of Poly(vinyl alcohol).** *Polymer Letters*, v. 1, p. 407-415, 2007.

PINTO, K. N. C. **Reciclagem de Resíduos de Materiais Compósitos de Matriz Polimérica: Poliéster Insaturado Reforçado com Fibras de Vidro.** Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). IPEN / Universidade de São Paulo. São Paulo / SP, p. 79. 2002.

RABELO, C. A. C. C. **Caracterização do Comportamento à Fratura de Resinas Poliéster Insaturadas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Processos de Fabricação). Departamento de Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. [S.I.], p. 108. 1987.

MENDONÇA, M. R. **Pericarpo de cupuaçu (theobroma grandiflorum) como aditivo retardante da cura de poliéster** - Tese (Doutorado) – Universidade do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e de Terra, Programa de pós graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Natal, RN, 2018.

MICHAELI, W. e outros. **Tecnologia dos Plásticos**. Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1995. Introdução e Lição 1, p. 1 a 13.

MOTHÉ, CHEILA G.; AZEVEDO, A. D. - **Análise Térmica de Materiais**, São Paulo: Artliber, 2009.

NOVAK, J. **Inhibitors for Unsaturated Polyesters and Varnishes Prepared from Them**. Progress in Organic Coatings, v. 16, p. 231 - 253, 1988.

ROTHON, R. **Particulate Filled Polymer Composites**. Londres. Longman Scientific and Technical, 1995.

RETO, M.A.S. **Polietilenos Expandem Enquanto Demanda Retrai**, Plástico Moderno, Nov. 1998, 26-40.

RODRIGUEZ, F. **Principles of Polymer Systems**, Taylor & Francis, Washington, 1996. Introduction, p. 14-19.

SAMARTH, N. B.; MAHANWAR, P. A. **Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material - Review**. Open Journal of Organic Polymer Materials, v. 5, p. 1 - 22, 2015.

SANCHEZ, E. M. S. et al. **Compósito de Resina de Poliéster Insaturado com Bagaço de Cana-de-Açúcar: Influência do Tratamento das Fibras nas Propriedades**. Polímeros, v. 20, p. 194 - 200, 2010.

SANTOS, E. C. S. et al. **Aproveitamento da Casca do Cupuaçu para a Produção de Energia**. 5o Encontro de Energia no Meio Rural. Campinas / SP: [s.n.]. 2004. p. 08.

SIMPSON, JAYLIN MITCH. **Synthesis and characterization of unsaturated polyesters for use in multi-vesiculated particles (MVPs)**. University of Stellenbosch, December 2010.

TEODORO, K. B. R. et al. **Whiskers de Fibra de Sisal Obtidos sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida: Efeito do Tempo e da Temperatura de Extração**. *Polímeros*, v. 21, n. 4, p. 280 - 285, 2011.

SKOOG, D. A.; Holler, F. J. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002, 5ª Edição, 870p.

STRONG, A.B. **Plastics – Materials and Processing**, Prentice Hall, Columbus, 1996. Thermoplastic Materials (Commodity Plastics), p. 153-174.

TAWFIK, S.Y.; ASAAD, J. N.; SABAA, M.W.; **Effect of polyester backbone structure on the cured products properties**; *Polymer Testing* , 00,00, 2003.

TIBILETTI, L.; FERRY, L.; LONGUET, C.; MAS, A.; ROBIN, J.; LOPES- CUESTA, J. (2012) **Thermal degradation and fire behavior of thermoset resins modified with phosphorus containing styrene**. *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 2602-2610.

VILAS, J. L. et al. **Unsaturated polyester resins cure: Kinetic, rheologic, and mechanical-dynamical analysis**. I. Cure kinetics by DSC and TSR. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 79, n. 3, p. 447-457, 2001.

YOUSEFI, A.; LAFLEUR, P.; GAUVIN, R. **Kinetic studies of thermoset cure reactions: a review**. *Polymer Composites*, v. 18, n. 2, p. 157-168, 1997.

XIA CAO, L. ; LEE, J., **Control of shrinkage and residual styrene of unsaturated polyester resins cured at low temperatures:I.Effect of curing agents**, *Polymer*, 44,1893-1902,2003.