



**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**



**ARIANA CARMEM ANTUNES DA COSTA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE RESINA DE  
BENZOXAZINA REFORÇADOS COM A BIOMASSA DA CASCA DE NOZ-  
MACADÂMIA**

**VOLTA REDONDA  
2018**



FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS



**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE RESINA DE  
BENZOAZINA REFORÇADOS COM A BIOMASSA DA CASCA DE NOZ-  
MACADÂMIA**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, sob a orientação da Prof<sup>a</sup> Dra. Cirlene Fourquet Bandeira, na área de concentração de Processamento e caracterização de materiais reciclados, compósitos, nanomateriais e biomateriais, linha de pesquisa de Materiais Compósitos.

Orientada:

Ariana Carmem Antunes da Costa

Orientadora:

Prof. Dra. Cirlene Fourquet Bandeira

Coorientadora:

Prof. Dra. Michelle Leali Costa

**VOLTA REDONDA  
2018**

### FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

C837o Costa, Ariana Carmem Antunes da.

Obtenção e caracterização de compósitos de resina de benzoxazina reforçados com a biomassa da casca de noz-macadâmia. / Ariana Carmem Antunes da Costa. - Volta Redonda: UniFOA, 2018.81p.II

Orientador(a): Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>a</sup> Cirlene Fourquet Bandeira

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2018

1. Materiais - dissertação. 2. Benzoxazina. 3. Compósitos – reaproveitamento. 4. Material particulado. I. Bandeira, Cirlene Fourquet. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.1

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**Aluna: Ariana Carmem Antunes da Costa**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE RESINA DE  
BENZOAZINA REFORÇADOS COM A BIOMASSA DA CASCA DE NOZ-  
MACADÂMIA**

Orientador:

Profa. Dra. Cirlene Fourquet Bandeira

Coorientador:

Michelle Leali da Costa

Banca Examinadora



Profa. Dra. Cirlene Fourquet Bandeira



Prof. Dr. Sergio Roberto Montoro



Prof. Dr. André Marques dos Santos

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu Deus por me dar forças e permitir que eu chegasse até aqui depois de tantas lutas. Por iluminar meu caminho, me guiar nas escolhas, por me proporcionar novas oportunidades.

As minhas orientadoras: Prof<sup>a</sup>. Dra. Cirlene Fouquet Bandeira e Prof<sup>a</sup>. Dra. Michelle Leali Costa pelo acolhimento e dedicação, pela resiliência, pelo companheirismo e pela perseverança mesmo quando tudo não saia como o desejado.

Ao santo marido de minha orientadora Cirlene, Valter Porto por abrir mão da sua amada esposa em alguns momentos, para que ela pudesse me ajudar.

A minha família em especial aos meus pais Carmen Madureira Vidal Costa e Ademir Antunes da Costa, por terem me ensinado a ser uma pessoa íntegra, a lutar pelos meus objetivos e honestamente alcançá-los.

A minha amiga e tia Aline Regina, por sempre ter uma palavra de apoio mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao meu companheiro dessa jornada Leonardo de Oliveira, que aguentou minhas preocupações, meus desesperos e meu mal humor. Obrigada por tornar meu mundo melhor e mais leve e meus dias mais alegres e coloridos. Obrigada por estar ao meu lado, alimentando meus sonhos e desejos.

Aos meus amigos Vanessa da Silveira Fernandes, Rafael Camargo Cardoso, Talitha da Silva Trajano e Luciano Monteiro Rodrigues. E em especial ao Milton Faria Diniz pela sua bondade e dedicação com o próximo.

A minha amiga Marcela Delespostis Barroso Silva, por seus ouvidos, aturando minhas reclamações e suas contribuições.

A banca examinadora por suas fantásticas contribuições Drs. Bruno Chaboli Gambarato, Sérgio Roberto Montoro e André Marques Santos.

Ao Edson Cocchieri Botelho da UNESP - Guaratinguetá por sua inestimável ajuda.

Às amigas e secretárias, Ana Maria e Izabela, pela paciência e atenção.

Aos técnicos de laboratório UniFoa e a equipe da carpintaria.

E a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão deste trabalho.

Dedico esse trabalho a toda minha família, por ter acreditado em mim e nunca terem me deixado desistir. Em especial aos meus pais, Carmen Madureira Vidal Costa e Ademir Antunes da Costa por sua dedicação na minha formação pessoal (com a construção dos meus valores) e profissional. E a todos aqueles que me apoiaram desde o início dessa trajetória. Aos que ajudaram no meu crescimento e meu conhecimento e aprendizado, em especial a minha orientadora e amiga Prof<sup>a</sup>. Dra. Cirlene Fouquet Bandeira.

Eis o meu segredo. É muito simples: Só se vê bem com o coração. O essencial é invisível aos olhos.

- O essencial é invisível aos olhos, repetiu o príncipezinho, a fim de se lembrar.

- Foi o tempo que perdeste com tua rosa que fez tua rosa tão importante.

- Foi o tempo que eu perdi com a minha rosa... repetiu o príncipezinho, a fim de se lembrar.

- Os homens esqueceram essa verdade, disse a raposa. Mas tu não a deves esquecer. Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas. Tu és responsável pela rosa...

**O Pequeno Príncipe.**

## SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DMA - Análise dinâmico-mecânica ou *Dynamic Mechanical Analysis*

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial ou *Differential Scanning Calorimetry*

FT-IR - *Fourier Transforme Infra Red*

Ha - Hectare

kg - Quilograma

MJ - Mega Joule

MO - Microscopia óptica

TGA - Análise termogravimétrica ou *Thermogravimetric Analysis*

TMA – Análise Termomecânica ou *Thermomechanical Analysis*

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Propriedades físicas e mecânicas de polímeros de alto desempenho. ...	20
<b>Tabela 2</b> - Distribuição de macadâmia no Brasil. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Tabela 3</b> - Densidade da macadâmia. ....	47
<b>Tabela 4</b> - Bandas características de biomassa atribuídas aos modos vibracionais típicos. ....	52
<b>Tabela 5</b> - Dados obtidos a partir da análise de DSC de resina benzoxazina XU35610 com taxa de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> .....	56
<b>Tabela 6</b> - Bandas características de biomassa atribuídas aos modos vibracionais típicos. ....	58
<b>Tabela 7</b> - Dados obtidos a partir da curva de termogravimetria. ....	61
<b>Tabela 8</b> - Dados obtidos a partir da curva de termogravimetria. ....	62
<b>Tabela 9</b> - Valores de Tg obtidos das curvas de DMA das amostras de benzoxazina pura curada e dos compósitos <i>in natura</i> e tratado. ....	63
<b>Tabela 10</b> - Valores de Tg obtidos das curvas de TMA das amostras de benzoxazina pura curada e dos compósitos <i>in natura</i> e tratado. ....	64

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Oito principais isômeros da resina benzoxazina. ....	21
<b>Figura 2:</b> Mecanismo de síntese de resina benzoxazina.....	21
<b>Figura 3:</b> Mecanismo de cura da resina benzoxazina. ....	21
<b>Figura 4:</b> Componentes do fruto da macadâmia. ....	23
<b>Figura 5:</b> Componentes do fruto da macadâmia. ....	23
<b>Figura 6:</b> Esquema de classificação dos materiais compósitos.....	25
<b>Figura 7:</b> Etapas do processo de cura: (a) Etapa inicial: a partir de um monômero, (b) Segunda etapa: ocorre a formação de oligômeros; (c) Terceira etapa: ocorre a polimerização atingindo o ponto de gel; (d) Etapa final: cura. ....	33
<b>Figura 8:</b> Fases adotadas para a elaboração da presente dissertação.....	36
<b>Figura 9:</b> Estrutura química da resina benzoxazina XU 35610.....	37
<b>Figura 10:</b> (a)Macadâmia como recebida (b)Macadâmia após passar pela primeira moagem (c)Macadâmia após passa pelo moinho de grãos.....	38
<b>Figura 11:</b> Moinho de facas.....	39
<b>Figura 12:</b> Moinho de grãos.....	39
<b>Figura 13:</b> Moldes de silicone.....	41
<b>Figura 14:</b> Gráfico do ciclo de cura utilizado o processo descrito no item 3.2.5.....	43
<b>Figura 15:</b> Gráficos de análise termogravimétrica das biomassas de macadâmia <i>in natura</i> . ....	48
<b>Figura 16:</b> Gráficos de análise termogravimétrica das biomassas de macadâmia tratada. ....	49
<b>Figura 17:</b> Gráficos de análise em DSC das biomassas de macadâmia tratada e <i>in natura</i> . ....	50
<b>Figura 18:</b> Espectro de FT-IR da biomassa da macadâmia <i>in natura</i> obtido pela técnica de UATR com torque de 200N.....	51
<b>Figura 19:</b> Espectro de FT-IR da biomassa da macadâmia tratada obtido pela técnica de UATR com torque de 200N.....	51
<b>Figura 20:</b> (a) Microscopia óptica analisada pela técnica de luz transmitida da biomassa de macadâmia <i>in natura</i> e (b) tratada com o <i>software</i> Image J. ....	53
<b>Figura 21:</b> (a) Microscopia óptica analisada pela técnica de luz transmitida da biomassa de macadâmia tratada e (b) tratada com o <i>software</i> Image J.....	53
<b>Figura 22:</b> Gráficos de análise termogravimétrica da resina benzoxazina XU 35610. ....	55
<b>Figura 23:</b> Gráficos de DSC da resina benzoxazina XU35610.....	55
<b>Figura 24:</b> Espectro de FT-IR do solvente extraído da resina benzoxazina pela técnica de UATR com torque de 200N.....	57
<b>Figura 25:</b> Espectro de FT-IR da resina benzoxazina desgaseificada pela técnica de UATR com torque de 200N. ....	58
<b>Figura 26:</b> Curva termogravimétrica da resina benzoxazina XU 35610 curada.....	59
<b>Figura 27:</b> Curva termogravimétrica dos compósitos com 5%, 10% e 20% com biomassa de macadâmia <i>in natura</i> .....	60
<b>Figura 28:</b> Curva termogravimétrica dos compósitos com 5%, 10% e 20% com biomassa de macadâmia tratada. ....	61

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1:</b> Principais métodos de tratamento de materiais lignocelulósicos.....	29
<b>Quadro 2:</b> Vantagens e desvantagens dos tratamentos em materiais lignocelulósicos. ....	30

## LISTA DE EQUAÇÃO

<b>Equação 1</b>	<b>40</b>
<b>Equação 2</b>	<b>41</b>

COSTA, A.C.A. **Obtenção e caracterização de compósitos de resina de benzoxazina reforçados com biomassa da casca de noz-macadâmia**. 2018. 82f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

## RESUMO

A constante evolução da indústria polimérica e de compósitos, bem como um mercado consumidor voraz, traz consigo grandes impactos ambientais. Esta temática serviu como motivador do presente trabalho de forma a evitar ou reduzir significativamente, os impactos ambientais por reinserção de materiais outrora inservíveis na cadeia produtiva. As resinas polibenzoxazinas vêm se destacando no mercado em substituição das resinas termorrígidas epóxis e fenólicas. Estas resinas possuem propriedades similares ou superiores às resinas tradicionalmente utilizadas na indústria polimérica e possuem a grande vantagem de poder ser armazenadas à temperatura ambiente. Além disto, sua cura não gera subprodutos ou necessita de catalisadores para ocorrer. A noz-macadâmia tem sua origem na Austrália. Apesar de muito conhecida, a indústria da macadâmia aproveita apenas a amêndoa, o que acarreta uma elevada produção de resíduos, cerca de 75% do total gerado. Com esses valores, pode-se notar que a disposição dos resíduos produzidos por esta agroindústria, tem se tornado um problema, devido, principalmente, ao aumento da sua produção. O principal objetivo foi à produção e caracterização de compósitos de benzoxazina reforçados com biomassa da noz da macadâmia *in natura* e tratadas hidrotêrmicamente nas proporções de 5%, 10% e 20% m/m e sua comparação com a resina pura curada. Um ciclo de cura destinado à produção dos compósitos foi desenvolvido e todo o processamento foi realizado em estufa com biomassa oriunda da noz da macadâmia, tratadas hidrotêrmicamente *in natura*. Para avaliação do processo foram utilizados os resultados obtidos termicamente (por calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), análise termomecânica (TMA) e dinâmico-mecânica (DMA)) e morfologicamente (microscopia óptica). Como principais resultados pode-se descrever que o material extraído durante o tratamento hidrotérmico foi, em sua maioria, hemicelulose que ocorreu de forma parcial pelo método hidrotérmico. A temperatura de início de degradação da biomassa de macadâmia é de  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ , permitindo, a utilização desta para fabricação do compósito com resina benzoxazina que possui temperatura de cura em  $190^{\circ}\text{C}$ . A presença de duas  $T_g$  de  $144^{\circ}\text{C}$  e  $177^{\circ}\text{C}$  indica que a resina apresenta em sua composição, pelo menos dois componentes, além do solvente, sendo este material, provavelmente, um tenacificante. Além disso, os resultados dos ensaios de DMA mostraram que o valor de  $T_g$  da resina praticamente não é afetado pela presença do reforço de noz de macadâmia, podendo, desta forma, ser usado como reforço em artefatos sem prejudicar a temperatura de trabalho da resina benzoxazina.

**Palavras-Chave:** Resina Benzoxazina, Particulado da casca da noz macadâmia, Caracterização, Compósito, Reaproveitamento.

COSTA, A.C.A. **Production and characterization of benzoxazine resin composites reinforced with macadamia nutshell biomass. 2018.** 82f. Dissertation (Professional Master's Degree in Materials) – Fundação Oswaldo Aranha, Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

## ABSTRACT

The constant evolution of the polymer and composites industry, as well as a voracious consumer market, leads to great environmental impacts. This theme was the key motivator of the present work in order to avoid or reduce significantly, the environmental impacts by reinsertion of previously unusable materials in the productive chain. The polybenzoxazine resins have been highlighted in the market in substitution of thermoplastic epoxy and phenolic resins. These resins have similar or superior properties comparing to resins traditionally used in the polymer industry and have the great advantage of being stored at room temperature. In addition, its cure does not generate by-products or requires catalysts to occur. Macadamia nuts is originally from Australia. Although well known, the macadamia industry uses only the almond, which leads to a high production of waste, about 75% of the total generated. Considering these values, the disposal of the waste produced by this agroindustry has become a problem, mainly due to the increase of its production. The main purpose was the production and characterization of benzoxazine composites reinforced with in natura and hydrothermally treated macadamia biomass in the proportions of 5%, 10% and 20% m/m and their comparison with the pure cured resin. A curing cycle destined to the production of the composites was developed and all the processing was carried out in a greenhouse with biomass originated from in natura and hydrothermally treated macadamia nuts. The results from thermal analysis (by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA) and thermomechanical analysis (TMA) and morphological analysis (optical microscopy) were considered for the evaluation of the process. As main results it can be considered that, the material extracted during the hydrothermal treatment was, mostly, hemicellulose, which occurred partially by the hydrothermal method. The temperature at the beginning of degradation of the macadamia biomass ( $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ), allowing the use of this to manufacture the benzoxazine resin composite. The presence of two  $T_g$  of  $144^{\circ}\text{C}$  and  $177^{\circ}\text{C}$  indicates that the resin has two components in addition to the solvent, which is probably a tenacifier. Furthermore, the obtained composites presented lower  $T_g$  by the  $\text{Tan } \delta$  modulus comparing to the pure resin, demonstrating that the insertion of biomass caused the material to lose its cushioning capacity.

**Key words:** *Benzoxazine Resin, Macadamia Nutshell, Characterization, Composite, Reuse*

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	16
1.1. Objetivo .....	18
1.2. Justificativa .....	18
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
2.1. Resina Benzoxazina.....	19
2.2. Biomassa da Noz Macadâmia.....	22
2.3. Compósitos .....	24
2.4. Compósitos Poliméricos Reforçados com Biomassa .....	25
<b>2.4.1. Reforço com Biomassa da Macadâmia</b> .....	26
2.5. Interface Matriz/Reforço .....	27
2.6. Métodos para Extração de Materiais Ligninocelulósicos .....	28
2.7. Processamento dos Compósitos.....	31
2.8. Processo de Cura .....	32
2.9. Comportamento Térmico dos Compósitos .....	33
2.10. Propriedades Mecânicas e Viscoelásticas.....	34
<b>2.10.1. Comportamento Dinâmico-Mecânico</b> .....	34
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36
3.1. Materiais.....	37
3.1.1. Macadâmia.....	37
3.1.2. Resina Benzoxazina .....	37
3.2. Métodos.....	38
<b>3.2.1. Obtenção da biomassa de macadâmia <i>in natura</i></b> .....	38
<b>3.2.2. Tratamento hidrotérmico</b> .....	39
<b>3.2.3. Determinação da massa específica Via Picnometria Líquida</b> .....	40
<b>3.2.4. Obtenção dos Compósitos de Benzoxazina/Biomassa de Macadâmia</b> .....	40
<b>3.2.5. Ciclo de Cura</b> .....	41
<b>3.2.6. Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)</b> .....	43
<b>3.2.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	43
<b>3.2.8. Análise Termogravimétrica (TG)</b> .....	44
<b>3.2.9. Análise Termomecânica (TMA)</b> .....	44
<b>3.2.10. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)</b> .....	45
<b>3.2.11. Microscopia Óptica (MO)</b> .....	46
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	47

4.1. Biomassa de macadâmia .....	47
4.1.1. <b>Massa específica</b> .....	47
4.1.2. <b>Análise Termogravimétrica (TGA)</b> .....	47
4.1.3. <b>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	49
4.1.4. <b>Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho</b> .....	50
4.1.5. <b>Microscopia Óptica</b> .....	52
4.2. Resina Benzoxazina.....	54
4.2.1. <b>Análise Termogravimétrica (TGA)</b> .....	54
4.2.2. <b>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	55
4.2.3. <b>Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho</b> .....	56
4.3. Compósitos .....	59
4.3.1. <b>Fração de biomassas de compósito</b> .....	59
4.3.2. <b>Análise Termogravimétrica (TGA)</b> .....	59
4.3.3. <b>Calorimetria exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	62
4.3.4. <b>Análise Dinâmico-Mecânico (DMA)</b> .....	63
4.3.5. <b>Análise Termomecânica (TMA)</b> .....	64
5. <b>CONCLUSÃO</b> .....	65
6. <b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	66
7. <b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b> .....	67
<b>ANEXO</b> .....	78

## 1. INTRODUÇÃO

A constante evolução da indústria polimérica e de compósitos traz consigo a necessidade de redução dos impactos gerados por toda esta cadeia produtiva, e uma das vertentes que estão sendo trabalhadas é a concepção de “materiais verdes”, onde todo o ciclo de produção e de vida do produto é planejado e gerenciado, de forma a evitar ou reduzir significativamente, os impactos ambientais (MULINARI, 2009; OLIVEIRA, 2013).

Assim, os compósitos de biomassa com matriz polimérica podem contribuir significativamente com este objetivo, auxiliando na redução do uso de derivados do petróleo, juntamente com uma redução expressiva de massa específica quando comparados com os polímeros comumente utilizados na fabricação de peças em geral (HUDA; YANG, 2008; OLIVEIRA, 2013).

Além disso, estes polímeros, oriundos do petróleo, podem ser substituídos por uma porcentagem expressiva de material proveniente de fontes renováveis, o que pode ser largamente explorado como fator de *marketing* do produto oferecido, atrelando a imagem da empresa como parceira do meio ambiente (OLIVEIRA, 2013).

Reforçando o quadro descrito acima, na década de 90, ocorreu a criação de leis ambientais sobre o uso e o destino final das fibras, sejam elas sintéticas ou naturais, assim como das biomassas em geral fazendo com que as técnicas de processamento tivessem uma preocupação maior com a redução dos poluentes e do descarte, impulsionando desta maneira a reutilização de materiais, especialmente os naturais (BANDEIRA, 2015; MILANESE, 2012).

No tocante as biomassas naturais, estas outrora eram ditas como não utilizáveis para as indústrias em geral e ocasionavam acúmulo de lixo ou poluição para o meio ambiente, tendo sua utilização restrita à queima e, conseqüente, produção de energia. A partir do século XX, elas se tornaram uma alternativa viável e econômica para serem usadas como reforços em compósitos (BENINI, 2011; DONG; DAVIES 2012; LEÃO, 2008).

Dentro deste contexto, a biomassa, oriunda da casca de noz-macadâmia, vem ganhando espaço no mercado. Na última década, sua utilização se restringiu a fabricação de briquetes utilizados na produção de energia e na compostagem. Entretanto, a casca da noz de macadâmia pode vir a ser usada não apenas como

carga para redução do preço de um determinado produto final, mas também como um reforço valioso em compósitos poliméricos (BENINI, 2011; DONG; DAVIES 2012; LEÃO, 2008).

No caso das matrizes poliméricas, a classe de resinas denominadas de polibenzoxazinas vem se destacando no mercado em uma tentativa de substituição das resinas termorrígidas epóxis e fenólicas. Estas resinas possuem propriedades similares ou superiores às resinas tradicionalmente utilizadas na indústria polimérica (construção civil, automobilística, eletro-eletrônica; aeronáutica, espacial, entre outras) e possuem a grande vantagem de poder ser armazenadas à temperatura ambiente (AGAG; TAKEICHI, 2006; CHERNYKH; LIU; ISHIDA, 2006; ISHIDA; ALLEN, 1996; NAKAMURA; ISHIDA, 2009; PEREIRA, 2011).

Estas resinas termorrígidas são consideradas como matrizes de alto desempenho, com baixa absorção de umidade ( $< 0,9\%$ ), estabilidade dimensional considerável, resistência elétrica e térmica ( $> 200^{\circ}\text{C}$ ) e que associam as propriedades mecânicas, da resina epóxi com as propriedades térmicas e de retardante de chama das resinas fenólicas. Além disto, sua cura não gera subprodutos ou necessita de catalisadores para ocorrer (AGAG; TAKEICHI, 2006; CHERNYKH; LIU; ISHIDA, 2006; ISHIDA; ALLEN, 1996; NAKAMURA; ISHIDA, 2009; PEREIRA, 2011).

Vários estudos nas áreas de caracterização e de produção de compósitos poliméricos termorrígidos vêm sendo realizados, especialmente os que envolvem a relação processamento-morfologia-propriedades dos sistemas poliméricos utilizados largamente na indústria em geral (BARBOSA, 2004; COSTA; REZENDE; BOTELHO, 2005; FERRARI, 2005; ISHIDA; ALLEN, 1996; MILANESE, 2012; MONTORO, 2014; PEREIRA, 2011; RAN; GU, 2011; REZENDE; BOTELHO, 2000; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; ROSA, 2006). Entretanto, nenhuma literatura consultada descreve o estudo envolvendo as resinas benzoxazinas reforçada com biomassa de macadâmia.

Em âmbito tecnológico nacional, este estudo pretende colaborar com o acréscimo de experiência na obtenção de compósitos que auxiliem a viabilização comercial da casca da noz de macadâmia, dando a um resíduo, um fim de aplicação nobre com valor agregado final como reforçante de compósitos, melhorando, assim, a viabilidade econômica de um desenvolvimento estratégico para o país no perímetro energético.

### 1.1. Objetivo

O presente trabalho visa produzir e caracterizar dois tipos de compósitos poliméricos: (1) compósitos de benzoxazina reforçados com biomassa de macadâmia *in natura* (5%, 10% e 20 % m/m) e (2) compósitos de benzoxazina reforçados com biomassa de macadâmia tratada (5%, 10% e 20 % m/m). Para isto um ciclo de cura destinado à produção dos compósitos foi desenvolvido e todo o processamento foi realizado em estufa após tratamento prévio ou não da casca de noz de macadâmia. Os compósitos produzidos foram avaliados termicamente (por calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), análise termomecânica (TMA) e dinâmico-mecânica (DMA) e morfologicamente (microscopia óptica). Além disso, os resultados foram comparados aos da resina benzoxazina pura.

### 1.2. Justificativa

Este projeto visa obter um compósito de resina de benzoxazina/biomassa de macadâmia e fazer sua caracterização físico-química como forma de dominar a tecnologia de produção de compósitos poliméricos reforçados com biomassas naturais, bem como sua caracterização e, desta forma, contribuir para a capacitação do UniFOA - Três Poços no que se refere a formação de recursos tanto na área humana quanto no desenvolvimento tecnológico na área de compósitos poliméricos. Além disso, a biomassa da macadâmia é um material renovável e que outrora era descartado ou subutilizado como combustível, seu aproveitamento tem grande interesse de cunho ecológico, pois minimiza o descarte e o acúmulo em aterros sanitários e/ou a queima da mesma e, conseqüente, poluição do meio-ambiente.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Resina Benzoxazina

Com o surgimento das primeiras indústrias, tem-se consigo os primeiros problemas ambientais, proporcional à produção da época. Com o passar do tempo, surgiram novas necessidades, assim como o aparecimento de outras indústrias. Houve, então, uma preocupação de maiores estudos voltados para os problemas de cunho ecológico, pois se chegava à conclusão que o crescimento industrial estava diretamente ligado aos impactos ambientais (OLIVEIRA, 2017).

As benzoxazinas pertencem à classe das resinas fenólicas e são classificadas como termorrígidas. Entretanto, a benzoxazina se destaca das demais por apresentar algumas características tais como excelente flexibilidade de *design* molecular que permite manejar seu arranjo molecular de forma variada, conferindo, assim, propriedades almejadas à matriz polimérica e o fato de que sua armazenagem pode se dar em condição ambiente, não sendo necessária refrigeração para retardar seu processo de cura, o que promove considerável redução de custo de processo (AGAG; TAKEICHI, 2006; BANDEIRA, 2015; CHERNYKH; LIU; ISHIDA, 2006; ISHIDA; ALLEN, 1996; NAKAMURA; ISHIDA, 2009; PEREIRA, 2011).

A benzoxazina foi sintetizada, pela primeira vez em 1944 por Holly e Cope. Nas décadas seguintes, várias destas resinas benzoxazinas, bem como naftoxazinas foram sintetizadas com o objetivo de combater tumores. A partir daí, com a crescente exigência do mercado por polímeros com custo de produção menor e elevadas propriedades, a benzoxazina vem se destacando com uso nas mais variadas aplicações (BANDEIRA, 2015; ISHIDA; AGAG, 2011; PEREIRA, 2011).

Quando comparadas às outras resinas tradicionais, a benzoxazina se apresenta com alto desempenho, elevada resistência a temperatura ( $> 200^{\circ}\text{C}$ ), boas propriedades elétricas, estabilidade dimensional, temperatura de transição vítrea elevada ( $150\text{--}260^{\circ}\text{C}$ ), absorção de umidade baixa ( $< 0,9\%$ ), produz elevado teor de carbono fixo e possui alto módulo de elasticidade (4,3-5,2 GPa) (Tabela 1) (BANDEIRA, 2015).

As moléculas desta resina possuem um anel oxazina que se caracteriza pela presença de um anel benzênico ligado a outro heterocíclico que possui seis átomos,

sendo, os heteroátomos, um átomo de nitrogênio e outro de oxigênio. Estes podem estar ligados a grupos funcionais reativos que modificam as características do produto final (Figura 1) (WANG; ISHIDA, 2002).

Os processos de síntese e cura da benzoxazina são relativamente simples. A síntese pode ser feita pela combinação de formaldeído, uma amina primária e um derivado fenólico (Figura 2). A cura da resina benzoxazina não precisa de catalisador, além de não gerar subprodutos. O mecanismo de cura desta resina ocorre por via catiônica através de uma imina protonada, que pela ação do calor ou de agente catalisador, favorece a abertura do anel de oxazina, formando um intermediário poliéter. Este poliéter sofre, então, uma reestruturação de sua cadeia principal que leva a formação do polímero final tipo fenólico denominado benzoxazina (Figura 3) (WANG; ISHIDA, 2002).

**Tabela 1-** Propriedades físicas e mecânicas de polímeros de alto desempenho.

<i>Resina</i>	<i>Resistência à tração (MPa)</i>	<i>Módulo e elasticidade (GPa)</i>	<i>Módulo de armazenamento (GPa)</i>	<i>Alongamento na ruptura (%)</i>	<i>Massa específica (g.cm<sup>-3</sup>)</i>	<i>Tg (°C)</i>
<i>Benzoxazina</i>	44-64	4,3-5,2	1,8-2,2	1,0-2,4	1,22-1,25	150-260
<i>Fenólica</i>	35-62	2,7-4,8	-	1,5-2,0	1,24-1,32	~175
<i>Epóxi</i>	28-90	2,4	-	3-6	1,11-1,40	150-261
<i>Bismaleimida</i>	-	-	-	≤2,0	1,35-1,40	250-300

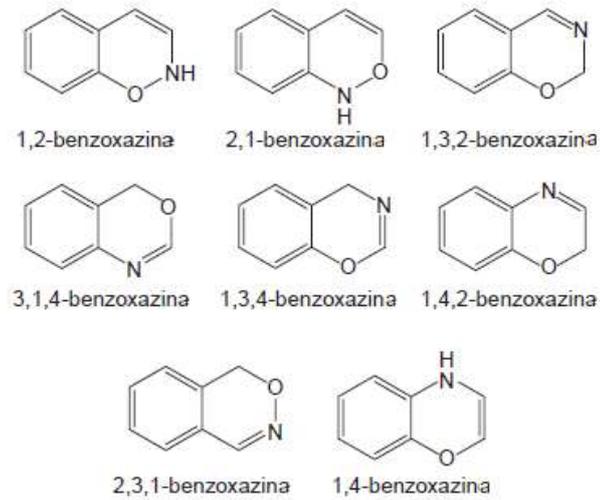
Fonte: BANDEIRA (2015)

Entretanto, há restrições para utilização desta resina. Uma das mais importantes se refere à dificuldade de processamento e transformação em filmes, visto que, os monômeros estão, de forma geral, na forma de pó. Além disto, estes polímeros têm baixa massa molar o que causa fragilidade e a temperatura para a sua cura é elevada (entre 200°C a 250°C) (BANDEIRA, 2015; WANG; ISHIDA, 2002).

Para facilitar a processabilidade e as propriedades destas resinas vários estudos vêm sendo feitos. Dentre estes, se destacam a produção, por Ishida e Allen (1996), de copolímeros baseados em epóxi e benzoxazina sintetizados que evidenciam uma melhora substancial da resistência mecânica e térmica do produto, o desenvolvimento, por Zhang e Ishida (2015), de novas resinas benzoxazinas de alto desempenho que apresentam baixo custo e fácil processabilidade e a

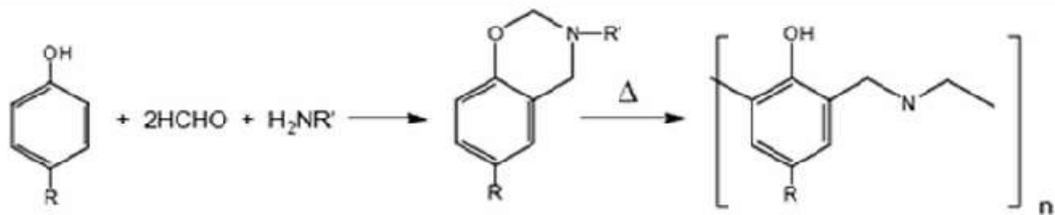
elaboração de compósitos de carbono com resina benzoxazina comercialmente disponível feito por Bandeira (2015) e por Oliveira (2018).

**Figura 1:** Oito principais isômeros da resina benzoxazina



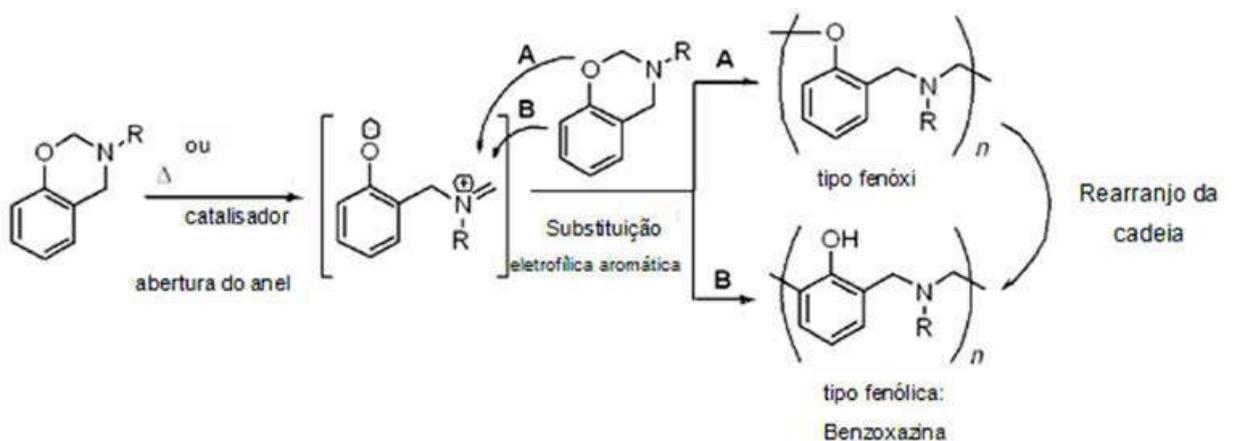
Fonte: BANDEIRA, (2015)

**Figura 2:** Mecanismo de síntese de resina benzoxazina.



Fonte: BANDEIRA, (2015)

**Figura 3:** Mecanismo de cura da resina benzoxazina.



Fonte: BANDEIRA, (2015)

## 2.2. Biomassa da Noz Macadâmnia

A macadâmnia também denominada noz-macadâmnia ou noz-da-queenslândia tem sua origem nas florestas tropicais compreendidas entre a costa do Sul de *Queensland* e o norte do distrito de *New South Wales* na Austrália (RODRIGUES et al., 2016; PIMENTEL et al., 2007).

O nome desta noz é uma homenagem à *John MacAdam*, pesquisador australiano que foi responsável pela caracterização de diversas espécies de plantas no continente australiano (RODRIGUES et al., 2016; PIMENTEL et al., 2007).

Esta planta pertence ao gênero da família botânica *Proteaceae*, sendo que a maioria das plantas cultivadas é da espécie *M. integrifolia*, e em menor número da espécie *M. tetraphylla*. Além disto, são plantados híbridos interespecíficos destas duas espécies (RODRIGUES et al., 2016; PIMENTEL et al., 2007).

No Brasil ela é cultivada principalmente na região Sudeste devido às condições do clima local, que é bem semelhante às da região da qual a espécie se origina. Isto se deve, principalmente, por ambas as regiões estarem na mesma faixa de latitude sul, permitindo, com isso, melhor adaptação da espécie (PIMENTEL et al., 2007; SOBIERAJSKI et al., 2007)

As condições necessárias para seu cultivo são as mesmas exigidas para o cultivo do café e dos cítricos, culturas já conhecidas e consolidadas pelos agricultores nacionais (PIMENTEL et al., 2007; SOBIERAJSKI et al., 2007). Atualmente, no Brasil, existem aproximadamente 6.500 ha de macadâmnia plantados, conforme se observa na Tabela 2 que mostra a distribuição do plantio.

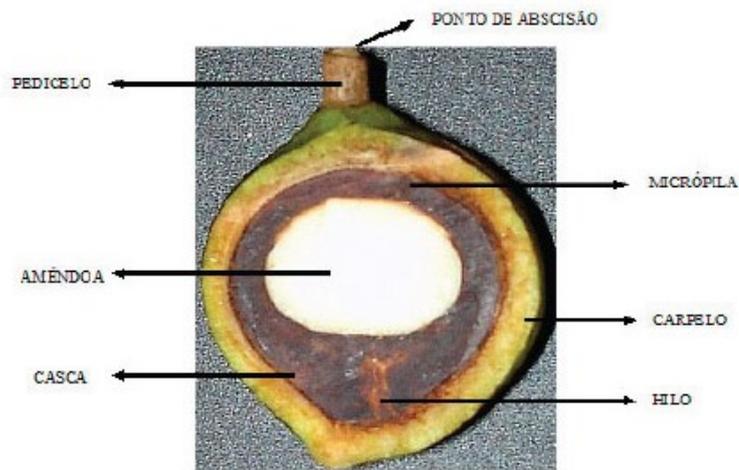
O fruto da macadâmnia é constituído por uma amêndoa de coloração creme na parte interna, envolta por uma casca marrom. Esta amêndoa, mais a casca, formam a "noz". E por fim, esta noz é envolvida pelo carpelo, casca de cor verde que a abriga (Figuras 4 e 5) (PIZA 2005; PIZA, MORIYA 2014).

A indústria da macadâmnia aproveita apenas a amêndoa, o que acarreta uma elevada produção de resíduos, cerca de 75% do total gerado. Com esses valores, pode-se notar que a disposição dos resíduos produzidos por esta agroindústria, tem se tornado um problema, devido, principalmente, ao aumento da sua produção (RODRIGUES et al., 2016; SOBIERAJSKI et al., 2007).

**Tabela 2** - Distribuição de macadâmia no Brasil.

Estado	Plantas	Área (ha)	%
<b>São Paulo</b>	650.000	3.000	46%
<b>Espírito Santo</b>	220.000	1.000	15%
<b>Minas Gerais</b>	180.000	850	13%
<b>Bahia</b>	100.000	500	8%
<b>Rio de Janeiro</b>	100.000	500	8%
<b>Mato Grosso</b>	100.000	500	8%
<b>Paraná</b>	30.000	150	2%
<b>Total</b>	1.380.000	6.500	100%

Fonte: ABM (2013)

**Figura 4:** Componentes do fruto da macadâmia.

Fonte: PIZA (2014)

**Figura 5:** Componentes do fruto da macadâmia.

Fonte: PIZA (2005)

A elevada produção de resíduos fez com que se buscassem alternativas para utilização desse insumo, tais como o uso em geração de energia, devido ao seu alto poder calorífico (24,8 MJ/kg) decorrente do seu elevado teor de lignina. Um valor alto, comparado a outros valores de biomassa, tais como o do bagaço da cana-de-açúcar (18,5 MJ/kg). Além desta utilização, o resíduo da macadâmia pode ser utilizado em (ABA, 2012):

- Produção de *briquetes* usados como lenha e que são fabricados por compactação de resíduos lenhosos. Devido a sua baixa densidade, sua introdução na manufatura desses briquetes, acaba por reduzir o peso e o custo em transporte das peças, uma vez que há menor consumo de combustível.
- Compostagem, como cobertura do solo, uma vez que liberam potássio e nitrogênio. Sua utilização pode se dar também em conjunto com outros materiais orgânicos.

### 2.3. Compósitos

Ao longo de sua história, o homem vem tentando obter, por meio de combinações de diferentes materiais, produtos com características mecânicas, tais como rigidez e tenacidade e também com resistência térmica, melhores (WIEBECK; HARADA, 2005).

Sendo assim, esses novos materiais foram chamados de materiais compósitos e podem ser definidos como sendo um produto formado pela união de dois ou mais materiais distintos, resultando em características que não podem ser obtidas de outra forma pelas partes que compõem o produto (BANDEIRA, 2015, WIEBECK; HARADA, 2005).

Historicamente, os compósitos têm sua origem na própria natureza, exemplo disso, é a madeira constituída por fibras flexíveis compostas por celulose (reforço) ligada por lignina (matriz) que é considerada um polímero natural. Entretanto, nas últimas décadas, as exigências por parte do mercado consumidor e novas aplicações têm levado as indústrias e pesquisadores a desenvolverem novos produtos (BANDEIRA, 2015, WIEBECK; HARADA, 2005).

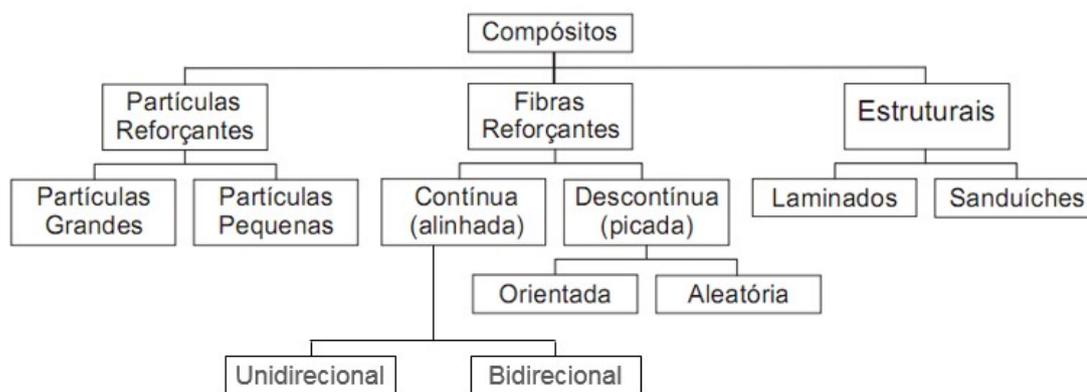
De modo geral, os materiais compósitos são constituídos de pelo menos duas fases distintas, denominadas de matriz e reforço (BANDEIRA 2015). Tendo a matriz a função principal de distribuir a carga pelo compósito, enquanto o reforço é responsável por resistir aos esforços solicitados (VIDAL, 2014).

A matriz pode ser contituída de um material metálico, polimérico (elastômero, termorrígido ou termoplástico) ou cerâmico, enquanto que o reforço pode se apresentar na forma de um material particulado, fibras (descontínuas ou contínuas) ou outro material de interesse (Figura 6) (BANDEIRA, 2015; OLIVEIRA, 2015).

As propriedades encontradas nos compósitos são influenciadas por seus constituintes, pela distribuição do reforço na matriz, bem como a interação reforço-matriz. A escolha de uma matriz dependerá das propriedades físicas, mecânicas e térmicas exigidas para sua aplicação (VIDAL, 2014).

Dentre os reforços, os reforços orgânicos, vêm se destacando principalmente por serem biodegradáveis, apresentarem fontes renováveis e terem boas características mecânicas (MILANESSE, 2012; VIDAL, 2014).

**Figura 6:** Esquema de classificação dos materiais compósitos.



Fonte: Adaptado pela AUTORA (2018) de BANDEIRA (2011); DIACENCO (2010).

#### 2.4. Compósitos Poliméricos Reforçados com Biomassa

Os compósitos poliméricos reforçados com biomassa têm ganhado evidência. Isto se deve, principalmente, as políticas mundiais de combate à poluição ambiental causadas pelo descarte de materiais inservíveis em aterros sanitários. Estas novas políticas ambientais vêm estimulando o aumento de pesquisas e o desenvolvimento de novas tecnologias que possam substituir materiais não renováveis pelos

chamados biodegradáveis e a reinserção de materiais no ciclo produtivo (AMARAL; SILVA, 2016; OLIVEIRA, 2015; FERNANDES, 2013).

Os ecos-compósitos se referem ao uso de biomassa de origem vegetal, sob qualquer forma, reforçando resinas termoplásticas ou termorrígidas. O mais famoso destes compósitos surgiu na década de 20 sendo formado por madeira em pó e resina fenólica e foi denominado baquelite. Ele revolucionou o *design* de produtos, especialmente os eletrodomésticos (CLEMONS, 2002; SANTOS, 2008).

Nos anos 70 o grande destaque destes compósitos ecológicos foi o *Woodstock*, muito utilizado na indústria automobilística. Sua composição básica era de polipropileno e madeira (CORREA et al, 2003; SANTOS, 2008; SCHRAUWEN; PEIJS, 2002).

Para fabricação destes compósitos os polímeros termoplásticos, especialmente os reciclados, tais como o polietileno, poliestirenos e polipropileno são os mais utilizados devido ao seu baixo custo e sua fácil processabilidade (por injeção, extrusão e compressão). O mercado consumidor destes produtos vem crescendo especialmente nos Estados Unidos da América, Japão e na Europa como um todo, sendo que os teores de biomassa podem chegar até 70% em massa do total. Sua aplicabilidade se estende aos mais diversos setores tais como automobilístico, de construção civil, moveleira, entre outros (CLEMONS, 2002; SANTOS, 2008; SCHRAUWEN; PEIJS, 2002).

Apesar das resinas termoplásticas terem uso majoritário algumas resinas termorrígidas, vem sendo usadas na fabricação desses compósitos devido ao fácil acesso a matéria prima e da utilização de tecnologias mais simples de moldagem com conseqüente diminuição de preço do produto final (SANTOS, 2008).

#### **2.4.1. Reforço com Biomassa da Macadâmia**

As condições de utilização de um compósito dependem diretamente do esforço ao qual a peça vai ser submetida e/ou as condições ambientais a qual ela vai estar exposta. Por isso, as propriedades do compósito, muitas vezes, já estão previstas em projetos. Essas condições são alcançadas ou melhoradas pela adequação do *design* e a introdução dos elementos de reforços, que conferem à estrutura elevadas propriedades específicas de resistência e de módulo de elasticidade (MARINUCCI, 2011).

Nos últimos anos, tem-se dado preferência ao reaproveitamento de matérias outrora considerado inservível. Dentro deste contexto, materiais oriundos da casca de fruta, especialmente a casca de noz macadâmia, vêm ganhando destaque por suas propriedades (LEÃO, 2008; BRANDÃO, 2014).

A biomassa proveniente da casca da macadâmia foi utilizada como reforço em compósitos cuja matriz era o poliéster nas proporções de 90:10, 80:20, 70:30 e 60:40 (m/m) por Dong e Davies (2012) e mostraram que não houve melhora das propriedades mecânicas do compósito. Já Wechsler et al. (2013) fizeram uma comparação das propriedades de amostras de aglomerados de fibra de madeira com resina de óleo de mamona (80:20), fibra de casca de macadâmia com resina de óleo de mamona (80:20) e fibra de madeira com resina de ureia-formaldeído (90:10). Os resultados mostraram que o aglomerado de casca de macadâmia apresentou maior densidade, maior resistência a absorção de água e força de ligação interna (LEÃO, 2008; BRANDÃO 2014).

Com a utilização destes materiais outrora descartados, procura-se, não apenas melhorar as características do compósito, mas também, diminuir o preço do produto final, proporcionar a redução do impacto ambiental, visto que o lixo não mais é enviado aos aterros sanitários e a criação de uma fonte de renda para as populações mais carentes (BENINI, 2011).

## 2.5. Interface Matriz/Reforço

Nas estruturas dos compósitos poliméricos, a interface matriz/reforço comporta-se como um importante elo, transmitindo os esforços do carregamento da matriz para o reforço. Considerando a diferença significativa nas propriedades elásticas das matérias-primas do compósito, caberá a interface compatibilizá-las (MARINUCCI 2011).

As propriedades da interface, que são específicas para cada combinação matriz/reforço, influenciam diretamente nas propriedades físicas e mecânicas do material, sendo um dos fatores mais importantes que levam a fratura do mesmo (MARINUCCI 2011).

Conforme Brandão (2014), a interação entre os materiais na região da interface depende de dois fatores: molhabilidade, que é o nível de contato e a adesividade, que são forças coesivas, sendo esses fatores interdependentes.

Para melhorar essas características, vários autores vêm estudando a influência que tratamentos químicos, feitos nos reforços, especialmente os de origem vegetal, causam no comportamento mecânico dos compósitos (BRANDÃO, 2014; CURY, 2017; QUINELATO, 2016).

Estes tratamentos são importantes à medida que os materiais lignocelulósicos apresentam desvantagens se comparadas a alguns materiais sintéticos. Esses tratamentos visam melhorar a aderência matriz/reforço e alterar as características como a hidrofiliabilidade e rugosidade superficial (BRANDÃO, 2014).

## 2.6. Métodos para Extração de Materiais Lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são resistentes ao fracionamento, ou seja, apresentam recalcitrância e, conseqüentemente, a extração dos componentes que compõem a biomassa tais como a celulose, as hemiceluloses e a lignina.

Vários fatores tais como a umidade da biomassa, seu grau de polimerização, sua porosidade, grau de cristalinidade da celulose, entre outros, podem influenciar no processo de hidrólise (KIM et al., 2001). Entretanto, outros tratamentos químicos e/ou físicos e/ou mecânicos podem ser utilizados para separar ou remover os diversos componentes. Estes tratamentos podem alterar as características estruturais e aumentar o acesso dos agentes de hidrólise à matriz lignocelulósica (ALVIRA et al., 2010; QUINELATO, 2016).

Cada tratamento realizado (Quadro 1) atua, de certa forma, sobre o material lignocelulósico, e pode ou não ser eficaz na separação de uma determinada fração (QUINELATO, 2016; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). De forma geral, os tratamentos na biomassa, utilizam ácidos, bases ou solventes orgânicos, bem como mecanismos específicos para que seja possível modificar a estrutura química da parede celular e com isso aumentar a compatibilidade matriz/biomassa (BRODEUR et al., 2011; QUINELATO, 2016).

O uso de ácidos, tais como ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido clorídrico (HCl), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e ácido nítrico ( $HNO_3$ ), visam romper a estrutura lignocelulósica através da solubilização da hemicelulose (CARVALHO, 2011; QUINELATO, 2016; RABELO, 2010).

**Quadro 1:** Principais métodos de tratamento de materiais lignocelulósicos.

<b>Métodos físicos</b>	<b>Métodos Químicos</b>	<b>Métodos Biológicos</b>	<b>Métodos Combinados</b>
Vapor	Ozonólise	Pré-tratamento por fungos (de composição branca, parda)	Explosão a vapor
Radiação	Hidrólise com ácido diluído (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, HNO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Pré- tratamento Bioorganossolv (tratado com <i>Ceriporiopsis subvermispora</i> seguido de etanólise)	Hidrotérmico
Moinho de bola	Hidrólise com ácido concentrado(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		SO <sub>2</sub> e Vapor
Moinho do tipo martelo	Ácido Acético		NO <sub>2</sub> e irradiação
Barra giratória	Hidrolise com ácido concentrado (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		Alcalino e moinho de bolas
Umidificação	Amônia		Amônia a vapor (AFEX)
Água quente	SO <sub>2</sub>		Explosão com CO <sub>2</sub>
Pirólise	Deslignificação oxidativa		
	Processo Organossolv		

Fonte: QUINELATO, (2016)

A utilização de bases hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) e hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH)) tem por objetivo provocar a degradação do éster e das cadeias glicosídicas que resulta na alteração da estrutura da lignina, descristalização da celulose (acima de 140°C) e parcial da hemicelulose (BRODEUR et al., 2011; QUINELATO, 2016).

**Quadro 2:** Vantagens e desvantagens dos tratamentos em materiais lignocelulósicos.

Pré-tratamento	Vantagens	Desvantagens
Alcalino	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eficiente remoção da lignina</li> <li>• Baixa formação de inibidores</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto custo de catalisadores alcalinos</li> <li>• Alteração na estrutura da lignina</li> </ul>
Ácido	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendimento elevado no teor de glicose</li> <li>• Solubiliza hemiceluloses</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto custo dos ácidos e precisa ser recuperado</li> <li>• Alto custo de equipamentos resistentes à corrosão</li> <li>• Formação de inibidores</li> </ul>
Solventes Orgânicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrólise da lignina e hemicelulose</li> <li>• Habilidade para dissolver cargas elevadas de diferentes biomassas</li> <li>• Condições suaves de processo (baixa temperatura)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto custo dos solventes</li> <li>• Necessita de recuperação e reciclagem do solvente</li> </ul>
Vapor	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Custo efetivo</li> <li>• Transformação da lignina e solubilização da hemicelulose</li> <li>• Rendimento elevado no teor de glicose e hemicelulose em duas etapas do processo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Degradação parcial da hemicelulose</li> <li>• Necessária catálise ácida para que o processo seja eficiente em biomassa rica em lignina</li> <li>• Geração de produtos tóxicos</li> </ul>
Hidrotérmico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Separação de hemicelulose quase pura da matéria-prima</li> <li>• Não precisa de catalisador</li> <li>• Hidrólise da hemicelulose</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta energia/entrada de água</li> <li>• Resíduo sólido necessita ser tratado (celulose/lignina)</li> </ul>
AFEX	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mais efetivo em biomassa com baixo teor de lignina</li> <li>• Celulose fica mais acessível</li> <li>• Causa inatividade entre lignina e enzimas</li> <li>• Baixa formação de inibidores</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necessária reciclagem da amônia</li> <li>• Diminui a eficiência com o aumento do teor de lignina</li> <li>• Altera a estrutura da lignina</li> <li>• Auto custo da amônia</li> </ul>
Amônia aquosa	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Remove a maior parte da lignina</li> <li>• Alta concentração de celulose após pré-tratamento</li> <li>• Materiais herbáceos são bastante afetados</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto custo de energia e carga líquida</li> </ul>
Fluido Supercrítico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixa degradação de açúcares</li> <li>• Custo efetivo</li> <li>• Aumento da área de acesso da celulose</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requer pressão elevada</li> <li>• Lignina e hemicelulose não são afetadas</li> </ul>

Fonte: QUINELATO, (2016).

Nos tratamentos que utilizam solventes orgânicos (metanol, etanol, propanol e acetona), ocorre a retirada da lignina do material lignocelulósico, sendo a mesma parte da hemicelulose solubilizadas. Existem muitos trabalhos nesta área, entretanto, deve-se salientar que cada tratamento tem suas vantagens e desvantagens (Quadro 2) (QUINELATO, 2016).

Neste trabalho, a biomassa foi tratada hidrotermicamente visto que este método não causa nenhum impacto ambiental, pois não necessita de catalisador, sendo a hemicelulose hidrolisada durante o processo. A hidrólise ocorre pela catalise da hemicelulose por grupos acetil presentes na biomassa. Além disto, os resíduos líquidos não necessitam ser tratados, uma vez que, o método separa a hemicelulose praticamente pura.

## 2.7. Processamento dos Compósitos

O processamento do compósito consiste basicamente no ato de impregnar o reforço com uma determinada matriz, realizado de tal forma que ao final, o componente sólido, com suas dimensões definidas, esteja em condições de uso, sem necessidade de desbastes ou com uma usinagem mínima (BRANDÃO, 2014; OLIVEIRA, 2015).

A fabricação de compósitos pode ser feita por uma série de processamentos tais como laminação, pultrusão, *brainding*, filamento *winding*, moldagem, entre outros. A verificação e a tomada de decisão do melhor processo a ser utilizado levam em consideração o tipo de matéria-prima, o tipo de reforço e a matriz e qual a geometria a ser obtida (BRANDÃO, 2014; OLIVEIRA, 2015).

No caso da moldagem do compósito, esta pode ser efetuada em molde aberto ou molde fechado, sendo que, os moldes abertos podem ser tipo macho e fêmea e os fechados incorporam simultaneamente as características dos moldes tipo macho e fêmea. Além disto, os processos podem ser realizados de forma manual, como foi feito neste trabalho, e/ou automatizados (BRANDÃO, 2014; OLIVEIRA, 2015).

O processamento de compósitos é classificado de duas maneiras, pelo tipo de matriz a ser utilizada, variando em poliméricas, cerâmicas e metálicas, ou pelo tipo de processo utilizado para obtenção de compósito que são processamento via fase líquida, gasosa ou partícula sólida. A escolha do processo para a produção de

um compósito deve levar em consideração alguns fatores, como a geometria e microestrutura desejada (LEVY NETO & PARDINI, 2006).

Entretanto, os compósitos poliméricos reforçados com particulado passam pela mistura biomassa/matriz e para chegar ao seu estado final são moldados. A mistura é responsável por difundir o particulado de forma homogênea na matriz. A técnica de conformação para os polímeros dependerá se são termoplásticos ou termorrígidos. Os termoplásticos, a partir de uma grande variedade de técnicas, podem ser conformados, o polímero é aquecido perto ou acima da sua temperatura de fusão de modo que ele se comporta como borracha ou líquido, então é colocado em um molde ou uma matriz para se obter sua forma final. Já para os termorrígidos, um menor número de técnicas pode ser aplicado, pois uma vez que a reticulação tenha ocorrido, ele não pode ser remoldado (BRANDÃO, 2014). Dentre estas técnicas podem-se mencionar a fabricação de peças via *Hand lay up*, *Spray up*, RTM (Moldagem por Transferência de Resina), a fabricação em processo contínuo de manufatura de pré-impregnados, autoclave e a moldagem a quente (LOPES et al., 2013).

## 2.8. Processo de Cura

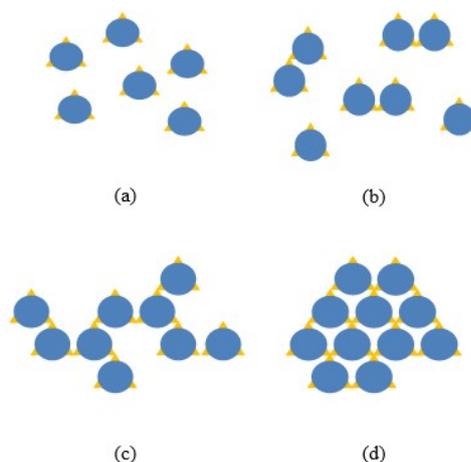
A cura consiste na polimerização e na formação de ligações cruzadas nos polímeros termorrígidos para obtenção de peças. Para tanto, quatro estágios são necessários (ARTMANN, 2008; BANDEIRA, 2015; CÂNDIDO, 2001; FERRARI, 2005).

O primeiro estágio consiste no início da formação de oligômeros em pontos esparsos da resina pelo aumento da temperatura ou do tempo de exposição. Na sequência, as cadeias lineares vão crescer e se ramificar com posterior união das mesmas e a formação das ligações cruzadas entre 11 a 50% das ligações totais, dependendo do material. Isto vai acarretar um aumento da massa molar do sistema (Figura 7) (FERRARI, 2005).

Com o processo de cura completado, há restrições dos movimentos rotacionais e translacionais entre as cadeias. Isto se deve às ligações químicas primárias (covalentes) presentes que necessitam de uma elevada quantidade de energia para serem rompidas (FERRARI, 2005).

Os sistemas denominados de pré-polímero reativo apresentam a transição estrutural, denominada gelificação. Nesta etapa, ocorre a formação de uma rede tridimensional que dá origem a uma estrutura tridimensional, com a formação de um gel elástico (FERRARI, 2005; HALLEY; MACKAY, 1996; LEE; GILLHAM, 2003; LEE; NEVILLE, 1967). A outra transição que ocorre neste sistema é a vitrificação que corresponde à passagem de um material no estado líquido ou borrachoso para um estado vítreo que afeta a viscosidade e, conseqüentemente, a cinética de reação (ENNS; GILLHAM, 1983; FERRARI, 2005).

**Figura 7:** Etapas do processo de cura: (a) Etapa inicial: a partir de um monômero, (b) Segunda etapa: ocorre a formação de oligômeros; (c) Terceira etapa: ocorre a polimerização atingindo o ponto de gel; (d) Etapa final: cura.



Fonte: Adaptado de FERRARI, (2005); PRIME, (1981)

## 2.9. Comportamento Térmico dos Compósitos

A quantidade, bem como o tipo de reforço presente na matriz influenciará de forma preponderante nas propriedades finais do compósito, por conta disto, a caracterização térmica em compósitos poliméricos reforçados com biomassa é um processo muito relevante (OLIVEIRA, 2013; MULINARI, 2009; BRANDÃO, 2014).

As análises térmicas são fundamentais para definir a utilização ou não de um determinado reforço, especialmente os de biomassa, uma vez que o processamento do compósito demanda a utilização, na maioria das vezes, de aquecimento, o que interfere na estabilidade dos compósitos e no processo de degradação (MULINARI, 2009).

Três critérios devem ser atendidos para que uma análise térmica seja vista como analítica, que são (OLIVEIRA, 2013):

- Uma propriedade física deve ser medida;
- Esta medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura;
- A medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura.

Dentre estas técnicas as mais conhecidas são: o TGA ou Análise Termogravimétrica que avalia a variação da massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo, ao mesmo tempo em que é sujeitada a uma programação monitorada de temperatura e a atmosfera controlada (MULINARI, 2009, OLIVEIRA, 2013) e o DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) que avalia a variação de energia de um determinado material em função do tempo e/ou da temperatura com atmosfera e taxas controladas (BANDEIRA, 2011).

## 2.10. Propriedades Mecânicas e Viscoelásticas

Os compósitos poliméricos devem atender a uma série de rigorosas condições de propriedades que agregam uma boa resistência mecânica aliada à uma baixa massa específica. Em suma, componentes que vêm sendo processados em materiais compósitos necessitam ser analisados por uma série de ensaios mecânicos, dentre eles o ensaio dinâmico-mecânico (DMA) (BANDEIRA 2015).

### 2.10.1. Comportamento Dinâmico-Mecânico

Um determinado material recebe a denominação de Hookiano, ou seja, perfeitamente elástico, quando sofre uma deformação proporcional à tensão aplicada e, por sua vez, acompanha a lei de Hooke. Por outro lado, materiais viscosos ideais são aqueles que obedecem à lei de Newton, nos quais a tensão e a taxa de cisalhamento estão relacionadas pela variável viscosidade, que por sua vez, é uma característica própria de cada material (CASSU; FELISBERTI, 2005; MAZUR, 2010). Todavia, os materiais poliméricos apresentam ao mesmo tempo características elásticas e viscosas, sendo chamados de viscoelásticos (BANDEIRA, 2015; BOTELHO et al., 2005; MAZUR, 2010).

Uma das formas de avaliação das propriedades viscoelásticas de compósitos poliméricos é o método que correlaciona a frequência com que um material é solicitado com as transições térmicas dos mesmos, a partir da obtenção de curvas

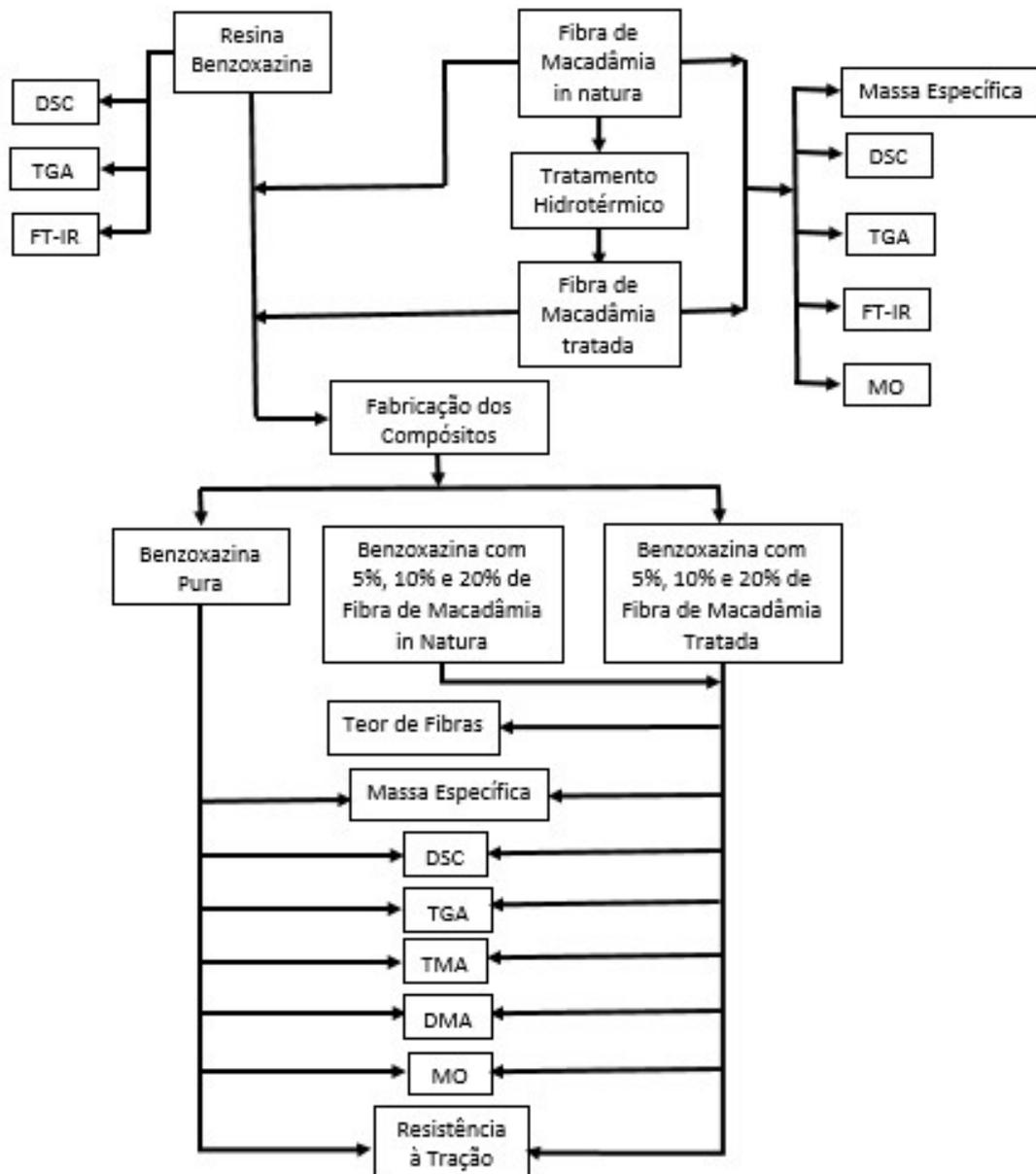
de módulos em função do tempo ou temperatura medidas por DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) ou também denominado DMTA ou DMS (BANDEIRA, 2011; CANEVAROLO JR., 2007; FERRY, 1980; ICTAC NOMENCLATURE OF THERMAL ANALYSIS, 2006; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; MENARD, 2004; ORTIZ, 2008; THE INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZATION, 2001).

A técnica de análise térmica dinâmico-mecânica é muito utilizada em caracterizações de polímeros a partir da detecção de processos de relaxação, tanto no nível macroscópico quanto molecular por apresentar maior sensibilidade quando comparada a outras técnicas convencionais de análise térmica, como a calorimetria exploratória diferencial ou a análise termomecânica. Desta forma, é possível utilizar esta técnica para determinar transições físico-químicas que envolvem pequenas quantidades de energia e que são normalmente imperceptíveis. Uma das aplicações mais utilizadas para o equipamento de DMA é a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), cuja vantagem sobre outras técnicas reside no método direto de medição, que permite determinar transições secundárias relacionadas à relaxação de grupos laterais da cadeia polimérica e a temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos ( $T_m$ ) (CANEVAROLO JR., 2007; ROCHA, 2009).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este tópico tem por objetivo, apresentar os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento desse trabalho, descrevendo as técnicas utilizadas para o tratamento da biomassa da macadâmia, o processamento dos compósitos de benzoxazina/biomassa de macadâmia e a caracterização dos compósitos. O fluxograma (Figura 8) ilustra as fases adotadas para a elaboração da presente dissertação, a qual foi preparada para ser realizada de forma sistemática.

**Figura 8:** Fases adotadas para a elaboração da presente dissertação.



Fonte: AUTORA, (2018)

### 3.1. Materiais

#### 3.1.1. Macadâmia

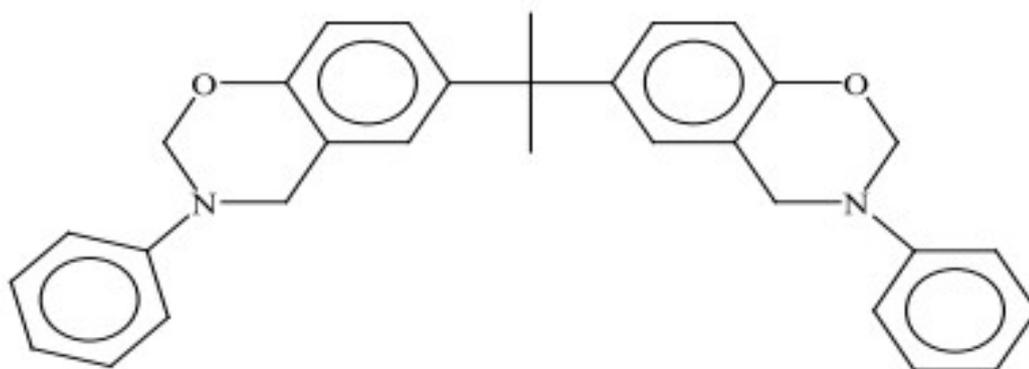
Para a confecção dos compósitos foram utilizadas a biomassa proveniente da casca da noz de macadâmia (reforço) e a matriz polimérica (resina benzoxazina).

A casca da noz de macadâmia utilizada nesse trabalho foi adquirida na fazenda Bela Vista, localizada na Rodovia Itatiba, km 113,5, na cidade de Amparo-SP, após o processamento para retirada da amêndoa.

#### 3.1.2. Resina Benzoxazina

A resina Benzoxazina utilizada foi a XU 35610 da HUNTSMAN Corporation China, Ltd. (Figura 9). Esta resina termorrígida é baseada na resina epóxi bisfenol-A e pode ser homopolimerizada ou co-reagir com resinas epóxi ou fenólica para obtenção de polímeros com propriedades térmicas e mecânicas diferenciadas.

**Figura 9:** Estrutura química da resina benzoxazina XU 35610.



Fonte: HUNTSMAN CORPORATION, ( ANEXO 1, 2014)

A resina XU 355610 não libera voláteis durante a cura e tem boa solubilidade em cetona ou outros solventes comuns, apresenta ponto de amolecimento entre 58 e 70°C, viscosidade a 125°C entre 200 e 600 cp, tempo de gel a 200°C entre 160 e 450 s e coloração amarela (HUNTSMAN CORPORATION, 2014).

Esta resina foi gentilmente cedida pela professora Dra. Michelle Leali Costa da UNESP- Guaratinguetá.

## 3.2. Métodos

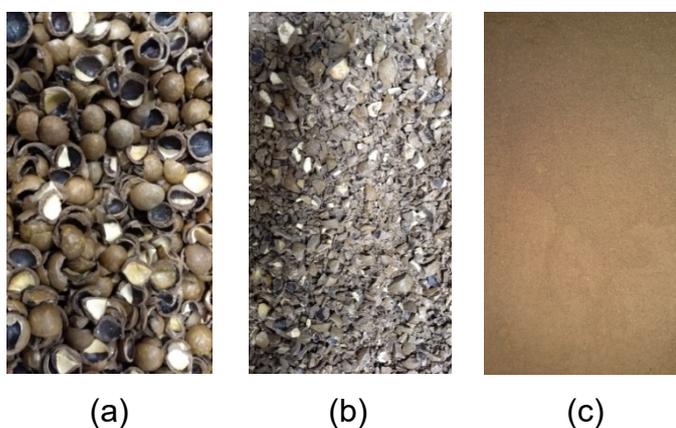
### 3.2.1. Obtenção da biomassa de macadâmia *in natura*

As cascas da noz macadâmia foram limpas manualmente por raspagem com faca e escovação para retirar os resíduos da amêndoa presente. Após este processo, elas foram secas em uma estufa-incubadora (modelo BOD 411D da Nova Ética Ltda.) cuja capacidade máxima de temperatura é de 60°C e está instalada no laboratório 04 do prédio 12 de Caracterização de materiais do UniFOA (Figura 10 (a)) a temperatura de 60°C por 72 horas.

Após a secagem, as cascas, sofreram uma primeira moagem em um moinho de facas para diminuição do tamanho das partículas (Figura 10 (b) e 11). A fim de se evitar contaminação, o moinho rodou em vazio e houve o descarte da primeira moagem. O moinho de facas V top Voges com motor de indicação trifásica e de alto rendimento – 1730 rpm da Plastmax está localizado no prédio 12, laboratório 09 – Processamento de materiais do UniFOA.

A macadâmia pré-moída foi, então, processada em um moinho para grãos da marca Botine, (modelo B55) com capacidade de moagem de até 8 kg/h, adquirido na loja Emerson de Castro de Oliveira em São Paulo (SP) (Figura 10 (c) e 12). O resultado da moagem foi peneirado e o resíduo passante em peneira de 50 mesh foi utilizado para fabricação dos compósitos, este material foi denominado de biomassa de macadâmia *in natura*.

**Figura 10:** (a) Macadâmia como recebida (b) Macadâmia após passar pela primeira moagem (c) Macadâmia após passa pelo moinho de grãos.



Fonte: AUTORA, (2018)

**Figura 11:** Moinho de facas.



Fonte: AUTORA, (2018)

**Figura 12:** Moinho de grãos.



Fonte: GRUPO BOTINI, (2018)

### 3.2.2. Tratamento hidrotérmico

A biomassa passantes em peneira de 50 mesh foi submetida a um tratamento hidrotérmico que consiste na autoclavagem, a 121°C, por 45 minutos em *Erlenmeyers* com capacidade de 500 mL, contendo biomassa e água destilada na proporção de 1:10 em massa, respectivamente. Este procedimento tomou como base a dissertação de Oliveira (2017) e foi realizado nas dependências do UniFoa, no laboratório de Biotecnologia em uma autoclave vertical (Phoenix modelo AV) com capacidade máxima de pressão (de 0 a 3,0 Kgf/cm<sup>2</sup>) e temperatura de 100 a 143°C.

As amostras, após este processo foram filtradas e secas, sendo a biomassa denominada de biomassa de macadâmia tratada utilizada para fabricação dos compósitos. Este processo teve como objetivo remover parte dos compostos de

baixa massa molar (hemiceluloses e extrativos) e colapsar a lignina para melhor impregnação da resina na biomassa e com isso proporcionar melhor aderência.

### 3.2.3. Determinação da massa específica Via Picnometria Líquida

Este ensaio foi baseado na norma ISO 8962:1987 que determina, em dispersões poliméricas, a massa específica via picnometria líquida. Para realizar este método, foi feita a tara e a pesagem do picnômetro vazio, com hexano P.A. da Synth ( $0,657\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a  $20^\circ\text{C}$ ) e com a biomassa de macadâmia seca em estufa à  $100^\circ\text{C}$  por 24 h.

O procedimento foi realizado em triplicata para garantir a fidelidade dos resultados, e os valores obtidos foram aplicados na equação (1) para se obter a massa específica.

$$\rho_s = \frac{m_s \cdot \rho_{IL}}{m_1 - m_2} \quad (1)$$

Onde:

$m_s$  = Massa, em gramas, da amostra;

$m_1$  = Massa, em gramas, do líquido necessário para encher o picnômetro vazio;

$m_2$  = Massa, em gramas, do líquido necessário para encher o picnômetro que contém a amostra;

$\rho_{IL}$  = Massa específica do líquido utilizado para imersão  $20^\circ\text{C}$ , em gramas por centímetro cúbico.

Os ensaios de massa específica têm por objetivo auxiliar nos cálculos de biomassa a ser acrescido nos compósitos, bem como, verificar a extração de material de baixa massa molar (hemiceluloses e extrativos) durante o tratamento.

### 3.2.4. Obtenção dos Compósitos de Benzoxazina/Biomassa de Macadâmia

A preparação dos corpos de prova foi feita pela mistura mecânica da biomassa da macadâmia passante na peneira de 50 mesh, seca em estufa à  $100^\circ\text{C}$  por 12 h e resfriamento em dessecador com a resina benzoxazina XU 35610. O

material resultante foi vertido em moldes de silicone (Figura 13) e o conjunto foi curado em estufa de acordo com o tempo e temperaturas especificadas no item 3.2.5.

**Figura 13:** Moldes de silicone.



Fonte: AUTORA, (2018)

Foram fabricados corpos de prova da resina pura e com teores de biomassa e resina de 5%, 10% e 20% *m/min natura* e tratados usando-se a equação (2) para calcular as massas utilizadas.

$$\frac{m_r}{m_f} = \frac{\rho_r}{\rho_f} * \frac{1 - f}{f} \quad (2)$$

Onde:

$m_f$  = Massa, em gramas, da biomassa;

$m_r$  = Massa, em gramas, da resina;

$\rho_f$  = Massa específica da biomassa em gramas por centímetro cúbico;

$\rho_r$  = Massa específica da resina em gramas por centímetro cúbico;

$f$  = Percentual de biomassa que se quer utilizar.

### 3.2.5. Ciclo de Cura

Mediante os resultados obtidos via análises térmicas (DSC) e informações contidas no *datasheet* fornecido pela empresa que fabrica a resina (Anexo 1), foi proposto um ciclo de cura para a resina benzoxazina XU 35610 e para os

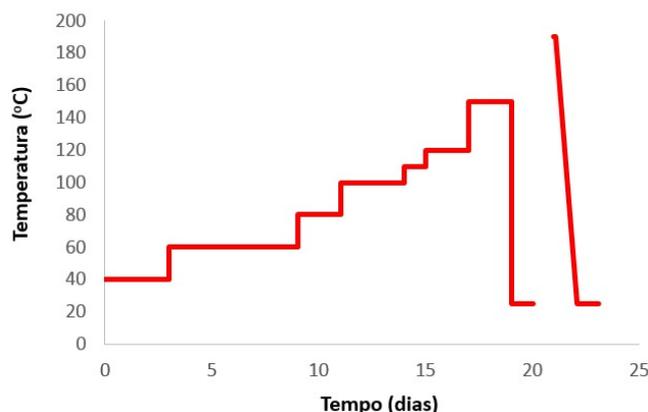
compósitos com 5%, 10% e 20% de biomassa de macadâmia m/m. O ciclo adotado é composto das seguintes etapas:

- 1) Aquecimento de 25°C a 40°C a 2°C.min<sup>-1</sup>;
- 2) Isoterma de 3 dias a 40°C;
- 3) Aquecimento de 40°C a 60°C a 2°C/min<sup>-1</sup>;
- 4) Isoterma de 6 dias a 60°C;
- 5) Aquecimento de 60°C a 80°C a 2°C/min<sup>-1</sup>;
- 6) Isoterma de 2 dias a 80°C;
- 7) Aquecimento de 80°C a 100°C a 2°C/min<sup>-1</sup>;
- 8) Isoterma de 3 dias a 100°C;
- 9) Aquecimento de 100°C a 110°C a 2°C/min<sup>-1</sup>;
- 10) Isoterma de 1 dias a 110°C;
- 11) Aquecimento de 110°C a 120°C a 2°C/min<sup>-1</sup>;
- 12) Isoterma de 2 dias a 120°C;
- 13) Aquecimento de 120°C a 150°C a 2°C/min<sup>-1</sup>;
- 14) Isoterma de 2 dias a 150°C;
- 15) Resfriamento, em estufa, até a temperatura ambiente;
- 16) Pós cura de 1 h a 190°C.

As amostras foram colocadas, por um período de oito dias, a temperaturas abaixo de 100°C para volatilização dos solventes em uma estufa convencional BINDER (modelo ED 56) com temperatura máxima de 300°C. Posteriormente, a temperatura foi elevada e novas isotermas foram feitas para a formação dos oligômeros e a reticulação do sistema. Após este período, os corpos de provas foram resfriados até a temperatura ambiente, desenformados e foi avaliado o percentual de cura. Na sequência, houve o aquecimento a 190°C com posterior isoterma (de 60 min) para completara reação de cura e a consolidação do compósito (Figura 14).

Posteriormente a pós-cura, os corpos de prova, foram resfriados por troca térmica com o ambiente dentro do sistema estufa/compósito antes de serem retirados.

**Figura 14:** Gráfico do ciclo de cura utilizado o processo descrito no item 3.2.5.



Fonte: AUTORA, (2018)

### 3.2.6. Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)

Com o intuito de caracterizar a resina benzoxazina XU 35610, bem como a biomassa de macadâmia, foram realizados ensaios de FT-IR (Espectrofotometria na região do Infravermelho com Transformada de Fourier).

Esta análise baseia-se em bandas de frequências vibracionais de um átomo ou um conjunto de átomos de uma dada estrutura molecular, que resulta da absorção da luz na faixa do infravermelho e que permite a caracterização de grupos funcionais ou até da substância (ABRAMS, 1998; BANDEIRA, 2015; BOTELHO, 1998; HUMMEL, 1984; REZENDE, 1991)

Estes ensaios foram feitos em um espectrofotômetro FT-IR modelo Spectrum One da PerkinElmer Ltda localizado no Laboratório de Instrumentação da Divisão de Química (AQI/IAE). A técnica utilizada foi a de UATR (*Universal Attenuated Total Reflectance*) com célula de seleneto de zinco, na região do MIR (Região Média do Infravermelho), que compreende a faixa entre  $4.000$  a  $550\text{ cm}^{-1}$ . O ganho utilizado foi de 1, a resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e foram feitas 20 varreduras com velocidade de  $0,2\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  e torque de 200 N.

### 3.2.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em condições dinâmicas, em um equipamento da marca TA Modelo Q-20, disponível no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP - Guaratinguetá. O

equipamento foi calibrado e ajustado de acordo com as especificações do fabricante (com Índio e zinco) e os ensaios foram realizados de acordo com as seguintes condições:

Faixa de temperatura: 30 a 300°C;

Taxa de aquecimento: 10°C.min<sup>-1</sup>;

Fluxo de nitrogênio: (40 mL/min).

Para esta análise foram pesados aproximadamente 6 mg da amostra que foi condicionada em placas de alumínio devidamente lacradas (placas para voláteis). As avaliações foram feitas no programa de gerenciamento do equipamento e tiveram como objetivo determinar as temperaturas de cura e o percentual de cura residual, bem como determinar a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) do material estudado.

### **3.2.8. Análise Termogravimétrica (TG)**

As análises da biomassa da macadâmia e da resina benzoxazina foram realizadas no equipamento TGA 7 da PerkinElmer Ltda, disponível em Laboratório de Caracterização dos Materiais da UFRJ campus do Fundão. Durante o aquecimento foi utilizado uma massa de aproximadamente 10mg; taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, com o fluxo de nitrogênio de 20mL.min<sup>-1</sup> no intervalo de temperatura compreendido entre 30°C e 950°C em cápsulas de platina. Essa análise teve o objetivo de acompanhar a variação da massa da amostra, em função do tempo e da temperatura e determinar a temperatura de degradação do material.

### **3.2.9. Análise Termomecânica (TMA)**

Os ensaios foram realizados no equipamento TMA/SS 6100 da empresa SII Nanotechnology Inc., modelo EXSTAR6000, SW Muse Standard Analysis Versão 6.2U, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP-Guaratinguetá.

As amostras foram moldadas nas dimensões de 7,0 mm x 7,0 mm x 1,0 mm (comprimento x largura x espessura), e foram analisadas utilizando-se o modo de expansão sob as condições de medidas dinâmicas na faixa de 30 a 270°C, taxa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup>, força de 49 mN e atmosfera de ar estático.

Este equipamento mede a deformação de uma substância, sob carga não oscilatória em função da temperatura ou tempo (este quando a temperatura é constante), enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura e pode ser utilizado no estudo das mudanças nas dimensões (comprimento, espessura ou largura) de uma amostra a partir de variações da temperatura do material ou da transição vítrea (BANDEIRA, 2011; ICHIMURA, 1985). A razão entre a tensão aplicada e a deformação ocorrida define o módulo do material. Quanto maior o módulo, maior a resistência à deformação do mesmo<sup>1</sup>.

### 3.2.10. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Estas análises foram realizadas utilizando-se o modo de deformação denominado *Bending* (ou *Dual Cantilever*) com modo de medida de multifrequência, em medidas dinâmicas na faixa de 30 à 300°C e taxa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup>. A amplitude utilizada foi de 10µm e a força de 100mN em atmosfera de nitrogênio com fluxo gasoso de 100 mL.min<sup>-1</sup> usando uma frequência de 1,0Hz.

Os corpos de prova foram preparados de acordo com a norma ASTM D 4065-06 com as dimensões de 50mm x 10mm x 1,5mm (comprimento x largura x espessura). As dimensões foram avaliadas utilizando-se o ponto mais próximo da linha central da amostra, que corresponde ao ponto onde o eixo de força e vibração faz contato com o corpo de prova durante a varredura por DMA. Todos os testes foram realizados em triplicata no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP - Guaratinguetá em um equipamento da SII Nanotechnology – Seiko, modelo EXSTAR DMS 6100.

Estas análises foram feitas com o objetivo de determinar a resposta do material quando da aplicação de uma tensão senoidal ou periódica aos compósitos estudados. Este equipamento tem por princípio de operação a aplicação de uma força senoidal sobre uma amostra, cuja onda senoidal é medida por um dispositivo denominado LVDT (*LinearVariable Differential Transformer*), sendo a temperatura controlada por termopares.

A transição vítrea do material foi determinada a partir da temperatura de *onset* na curva de E' (módulo de armazenamento), no ponto máximo do pico para E''

---

<sup>1</sup> COSTA, M. L. *Anotações de aula – Curso de Análise Térmica*. UNESP - Guaratinguetá, 2010 apud.

(módulo de perda) e do pico máximo de  $\tan \delta$  (relação entre  $E'$  e  $E''$ ). Entretanto, para comparação neste trabalho, foi utilizado o  $\tan \delta$  por ser o mais usado em polímeros em geral e que dá a relação entre os módulos viscoso e elástico do material.

### **3.2.11. Microscopia Óptica (MO)**

Para a análise microscópica da biomassa foi utilizado um microscópio óptico de luz transmitida da Zeiss, modelo Axioskop 40 com lentes CP Plan – ACHROMAT 5x e razão de espectro de 0,12. As imagens com 50x de aumento foram adquiridas pelo *software* AxioVision LE v. 4.8.2.0 e analisadas posteriormente no *software* *Image J* com o objetivo avaliar a microestrutura das amostras. Este equipamento está localizado na UNESP - Guaratinguetá.

Para os demais utilizou-se o microscópio óptico de reflexão. As imagens foram adquiridas em um equipamento marca Zeiss, modelo Axio Imager.Z2M, equipado com uma câmara digital Zeiss AxioCam Icc3. Como auxílio de lentes objetivas Zeiss EC EPIPLAN-HD 5x e 20x, que possuem, respectivamente, abertura numérica de 0,13 e 0,4 e distância de trabalho de 3,0 mm as imagens foram ampliadas em até 200x. Posteriormente, as imagens geradas foram tratadas com o auxílio da técnica de reconstrução por extensão de foco utilizando o *software* NIH *Image J* com o objetivo avaliar a microestrutura dos compósitos estudados.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Biomassa de macadâmia

#### 4.1.1. Massa específica

Apesar de estatisticamente, os valores medidos não apresentarem uma diferença significativa, a variação da massa específica média observada na Tabela 3, pode ser um indicativo de que o material após tratado ( $\rho=1,2797 \text{ g/cm}^3$ ), quando comparado com o material in natura ( $\rho=1,3308 \text{ g/cm}^3$ ) sofreu extração durante o tratamento hidrotérmico dos componentes lignocelulósicos de maior massa tais como as hemiceluloses ( $\rho=1,52 \text{ g/cm}$ ) (YOUSSEFIAN; RAHBAR, 2015).

**Tabela 3** - Densidade da macadâmia.

Amostras	Massa específica da amostra <i>in natura</i> (g.cm <sup>-3</sup> )	Massa específica da amostra tratada (g.cm <sup>-3</sup> )
1	1,3281	1,2655
2	1,3972	1,2780
3	1,2762	1,2956
Média	1,3338	1,2797
Desvio Padrão	0,0607	0,0151
CV(%) *	4,55	1,18

\* CV – Coeficiente de Variação

Fonte: Autora, (2018)

#### 4.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Nas curvas de TGA das biomassas de macadâmia in natura (Figura 15) e na tratada (Figura 16) observaram-se quatro patamares de queda que corresponderam às perdas de umidade, de hemiceluloses, de  $\beta$ -celulose, de celulose e de lignina, respectivamente.

Em comparação com os dados na literatura foi possível determinar que o primeiro patamar de perda correspondeu a umidade contida nas biomassas, sendo

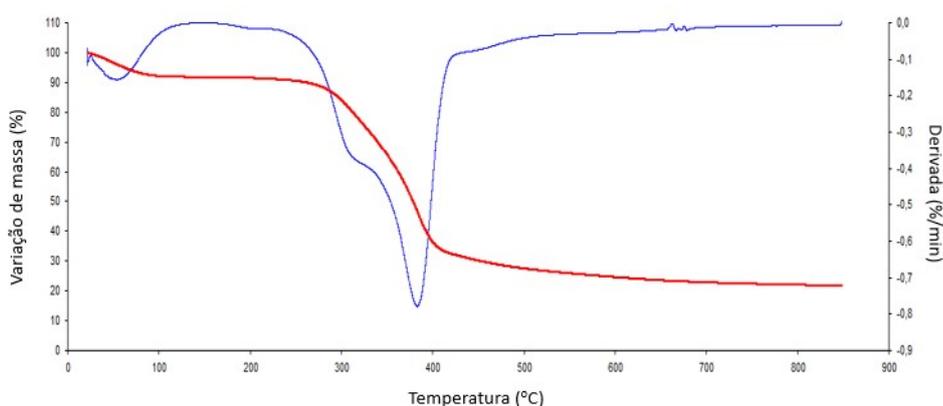
maior nas biomassas in natura (8,29%) que nas biomassas tratadas (5,41%), provavelmente devido à perda parcial das hemicelulose e da  $\beta$ -celulose que são os componentes mais higroscópicos presentes na biomassa.

O segundo patamar de queda que ocorreu com a  $T_i$  (temperatura de início de degradação) em aproximadamente 200°C para a biomassa in natura e 228°C para a biomassa tratada, se deveu a degradação da hemicelulose e  $\beta$ -celulose que ocorreram em temperaturas próximas. Esta variação de  $T_i$  se deveu, provavelmente, a extração da hemicelulose e da  $\beta$ -celulose, confirmando os dados de massa específica feitos por picnometria líquida (OLIVEIRA et al., 2014).

Outro fator foi o percentual de perda de massa apresentados entre as temperaturas de 173 e 325°C que são maiores para as biomassas in natura (15,8%) que as biomassas tratadas (13,8%), confirmando a extração de hemicelulose e  $\beta$ -celulose durante o tratamento hidrotérmico.

Entretanto, a celulose se degrada numa temperatura pouco acima da hemicelulose e da  $\beta$ -celulose, fazendo com que ocorra um efeito de “ombro”, observado na curva da derivada, em aproximadamente 325°C. Após este patamar de queda, acima de 425°C, foi possível notar uma não estabilização da linha de base, que correspondeu ao final da queima da lignina contida no material (OLIVEIRA et al., 2014).

**Figura 15:** Curvas de TGA e DTG das biomassas de macadâmia *in natura*.

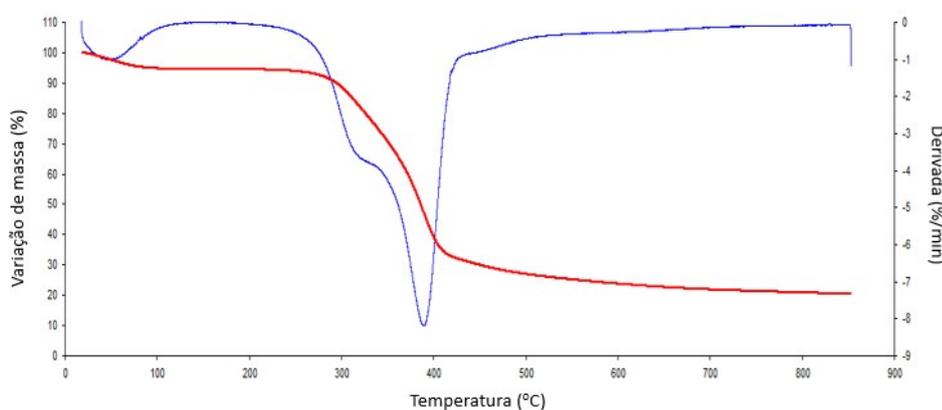


Fonte: Autora, (2018)

O elevado teor de material residual de cerca de 21,56% para o material in natura e de 20,40% para o material tratado à 850°C, indicam a grande quantidade de lignina presente na biomassa. Outro ponto relevante é a diferença de

aproximadamente 1,2% entre o resíduo tratado e o in natura, confirmando a extração de material lignocelulósico devido ao tratamento hidrotérmico.

**Figura 16:** Curvas de TGA e DTG das biomassas de macadâmia tratada.



Fonte: Autora, (2018)

Além disto, a  $T_i$  de degradação da biomassa ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) correspondeu à temperatura máxima de trabalho da mesma, indicando que ela pode ser utilizada até uma temperatura próxima a este valor e que a mesma foi adequada para utilização com a resina benzoxazina para fabricação do compósito, uma vez que a cura desta resina é em torno deste mesmo valor (Anexo 1).

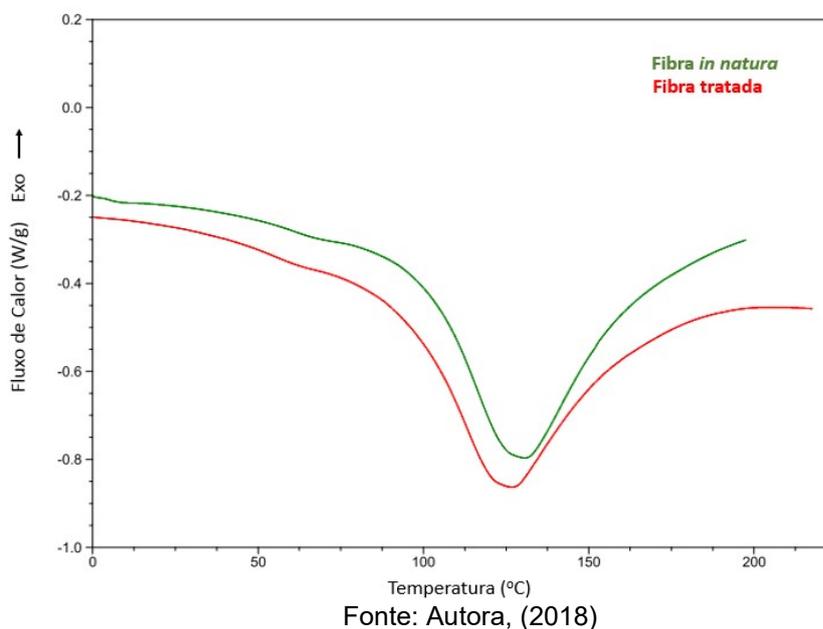
#### 4.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os gráficos de DSC (Figura 17) permitiram observar, para ambas as biomassas, dois eventos térmicos ocorrendo na faixa de 0 a  $220^\circ\text{C}$ . O primeiro evento foi uma  $T_g$  que ocorreu, para a biomassa *in natura*, a uma temperatura de  $61,24^\circ\text{C}$  e para a biomassa tratada a  $55,02^\circ\text{C}$ . Este evento corresponde à transição vítrea da lignina e a diferença de temperatura pode ser explicada pela relação entre a quantidade de material amorfo e cristalino na molécula, que fez com que, quanto maior o teor de cristalinidade, maior a temperatura em que ocorreu este evento, uma vez que foi necessária maior energia para movimentar as regiões amorfas (DICK, 2014; BANDEIRA, 2015; MARTIN; MATTOSO, 2000; OLIVEIRA et al., 2014).

O segundo evento térmico, correspondeu a um pico endotérmico, que ocorreu a  $130,69^\circ\text{C}$  para a biomassa *in natura* e  $126,45^\circ\text{C}$  para a biomassa tratada. Na literatura, muitas são as explicações que podem ser dadas para este evento devido à complexidade da estrutura que forma a biomassa, entretanto, as mais coerentes

afirmaram que na faixa de 125 a 130°C ocorre a fusão parcial de partículas cristalinas da lignina(DICK, 2014; BANDEIRA, 2015; MARTIN; MATTOSO, 2000).

**Figura 17:** Curvas de DSC das biomassas de macadâmia tratada e *in natura*.



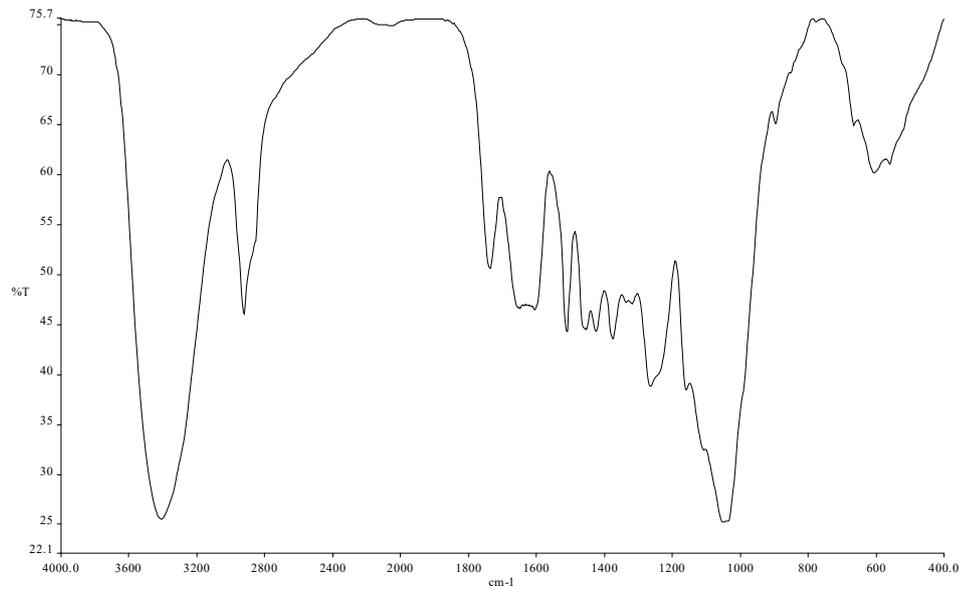
#### 4.1.4. Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho

As bandas observadas no espectro de FT-IR, tanto para a biomassa *in natura* (Figura 18) quanto após o tratamento (Figura 19), apresentam bandas de transmitância bem próximas entre si. Estas bandas são descritas na literatura que tratam de diferentes espécies de clima tropical e demonstram, na biomassa vegetal estudada, a presença de celulose (bandas de: 3412-3460 $\text{cm}^{-1}$  – estiramento O-H; 1365-1380 $\text{cm}^{-1}$  – deformação de C-H; 1320 $\text{cm}^{-1}$  – deformação angular C-H e 875-960 $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H); hemiceluloses (bandas de: 1709-1738 $\text{cm}^{-1}$  – estiramento C=O; 1365-1380 $\text{cm}^{-1}$  – deformação de C-H e 1000-1075 $\text{cm}^{-1}$  – estiramento O-H) e lignina (bandas de: ~1600 $\text{cm}^{-1}$  – estiramento C=C do anel aromático; 1450-1460 $\text{cm}^{-1}$  – estiramento C-H em grupos metílicos e metilênicos e 1422-1430 $\text{cm}^{-1}$  – vibração do esqueleto aromático combinados com deformação C-H no plano) (Tabela 4).

Observou-se, entretanto, que houve uma diminuição apreciável na intensidade das bandas de transmitância, bem como, o desaparecimento de algumas bandas e o surgimento de outras. Estas variações, após o tratamento hidrotérmico, podem ser

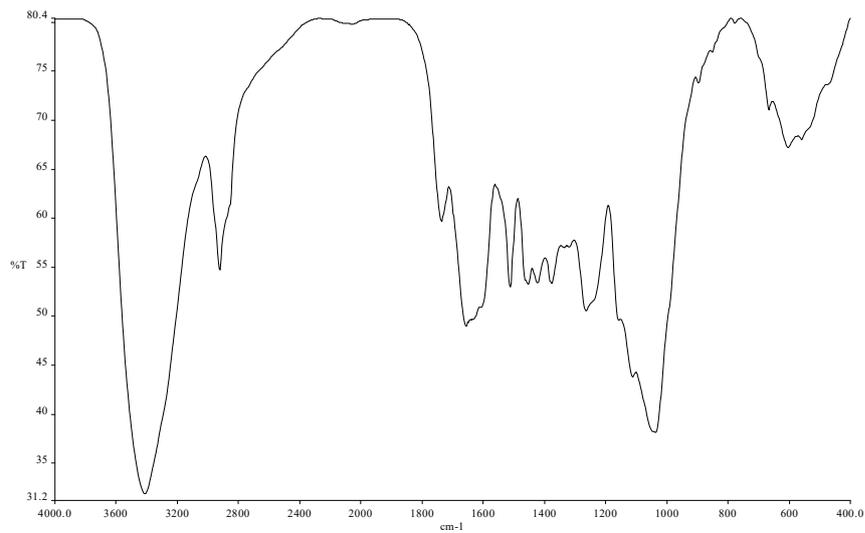
atribuídas à destruição de algumas estruturas químicas e a formação de outras, visto que este tratamento colapsa a lignina e extrai parcialmente o material lignocelulósico (hemiceluloses e  $\beta$ -celulose).

**Figura 18:** Espectro de FT-IR da biomassa da macadâmia *in natura* obtido pela técnica de UATR com torque de 200N.



Fonte: Autora, (2018)

**Figura 19:** Espectro de FT-IR da biomassa da macadâmia tratada obtido pela técnica de UATR com torque de 200N.



Fonte: Autora, (2018)

**Tabela 4** - Bandas características de biomassa atribuídas aos modos vibracionais típicos.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) Literatura	Atribuição	Polímero	Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) <i>In natura</i>	Transmitância (%) <i>In natura</i>	Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) Tratado	Transmitância (%) Tratado
3412-3460	estiramento O-H	celulose, lignina água	3413	31,88	3412	25,53
2884-3000	estiramento C-H em grupos metílicos e metilênicos	Lignina	2924	54,70	2924	46,05
2050-2150	estiramento R-N=C=S em isocianetos	----	2055	79,78	2059	74,90
1709-1738	estiramento C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas e grupos éster	hemi-celulose, lignina	1736	59,70	1736	50,60
1656	estitamento C=O não conjugados	lignina, água absorvida	1656	49,01	----	----
~1600	estiramento C=C do anel aromático	Lignina	----	----	1607	46,50
1500-1513	vibrações do esqueleto aromático	Lignina	1513	52,96	1509	44,28
1450-1460	estiramento C-H em grupos metílicos e metilênicos	Lignina	1453	53,26	1453	44,52
1422-1430	vibrações do esqueleto aromático combinados com deformação C-H no plano	Lignina	1422	53,43	1425	44,36
1365-1380	deformação angular de C-H; grupo fenólico OH	celulose, hemi-celulose, lignina	1377	53,36	1376	43,56
1280,1320	deformação angular de C-H	Celulose	----	----	1320	47,05
1266-1270	vibrações do anel G, influenciadas por estiramento C=O	Lignina	1265	50,53	1265	38,80
1160-1210	estiramento C=O em grupos éster conjugado	Lignina	----	----	1160	38,49
1000-1075	estiramento O-H	hemi-celulose, lignina	1039	38,14	1051	25,21
875-960	deformação O-H Banda larga	Celulose	897	73,78	897	65,14

Fonte: Adaptado de Quinelato (2016); Pastore; Rubim; Santos (2008)

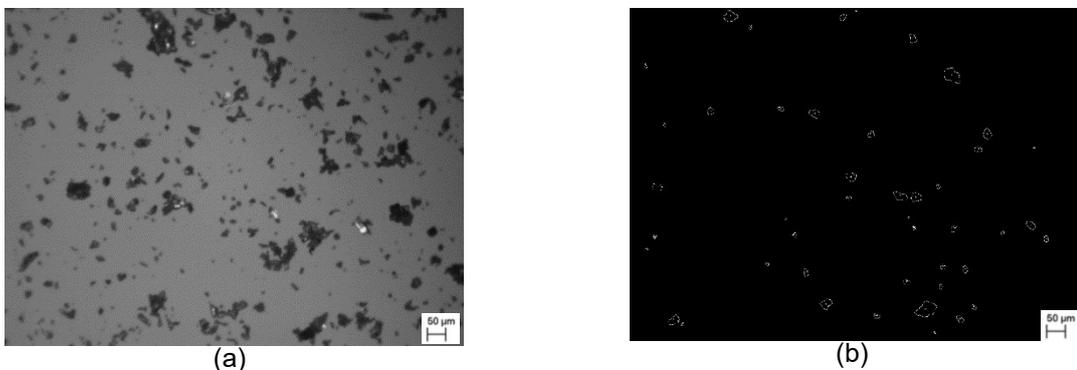
#### 4.1.5. Microscopia Óptica

As amostras analisadas apresentaram uma área média de 818,90  $\mu\text{m}^2$  com desvio padrão de  $\pm 1033,66 \mu\text{m}^2$ , sendo a área mínima de 40,99  $\mu\text{m}^2$  e a máxima de

14235,58  $\mu\text{m}$  para as amostras *in natura* e área média de  $1097,35 \pm 1898,03 \mu\text{m}^2$ , com área mínima e máxima, respectivamente de 40,99  $\mu\text{m}$  e 299900,11  $\mu\text{m}$  para as amostras tratadas, caracterizando uma biomassa heterogênea em relação ao tamanho das partículas. As amostras tratadas apresentaram maior variação de tamanho, sendo proporcionalmente, muito maiores que as *in natura*, provavelmente devido à aglutinação das partículas durante o processo hidrotérmico (Figuras 20 e 21 (a)).

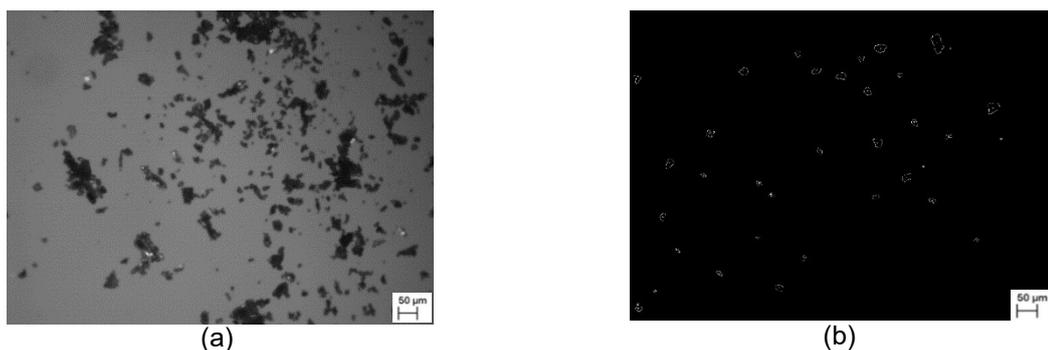
Além disto, as amostras *in natura* apresentaram uma circularidade de  $0,697 \pm 0,048$  e as amostras tratadas  $0,689 \pm 0,048$ . Levando-se em conta que os valores de circularidade das partículas variam de 0 até 1 e são calculados pela divisão entre o perímetro da circunferência equivalente à área projetada da partícula e o seu perímetro, quanto mais próximo de 1, mais esférica e a partícula, logo, ambas as amostras se apresentam formas mais alongadas com poucas partículas esféricas (Figuras 20 e 21 (b)).

**Figura 20:** (a) Microscopia óptica analisada pela técnica de luz transmitida da biomassa de macadâmia *in natura* e (b) tratada com o softwareImage J.



Fonte: Autora, (2018).

**Figura 21:** (a) Microscopia óptica analisada pela técnica de luz transmitida da biomassa de macadâmia tratada e (b) tratada com o softwareImage J.



Fonte: Autora, (2018).

Este resultado pode influenciar as propriedades dos compósitos que utilizam estas biomassas como reforço caso as amostras sejam utilizadas com uma orientação preferencial, pois podem dar origem a uma indesejável anisotropia de propriedades. Conseqüentemente, durante o processamento dos compósitos de benzoxazina/biomassa de macadâmia, o reforço deve ser integrado de forma a gerar um material isotrópico.

O grau de solidez ou *solidity* é calculado pela relação entre a área projetada medida e a área convexa aproximada à partícula e varia de 0 até 1. Quanto mais próximo de 0 mais convexo é o material e, conseqüentemente maior é a deformação em sua estrutura permitindo que a resina atraque mais firmemente ao reforço. No caso das amostras *in natura*, o *solidity* é, em média, de 0,877, enquanto que o da amostra tratada é de 0,879, não apresentando diferença significativa entre eles.

## 4.2. Resina Benzoxazina

### 4.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

O TGA da resina não curada foi utilizado como base para se obter um ciclo de cura adequado para a resina benzoxazina, bem como a temperatura máxima de trabalho desta resina.

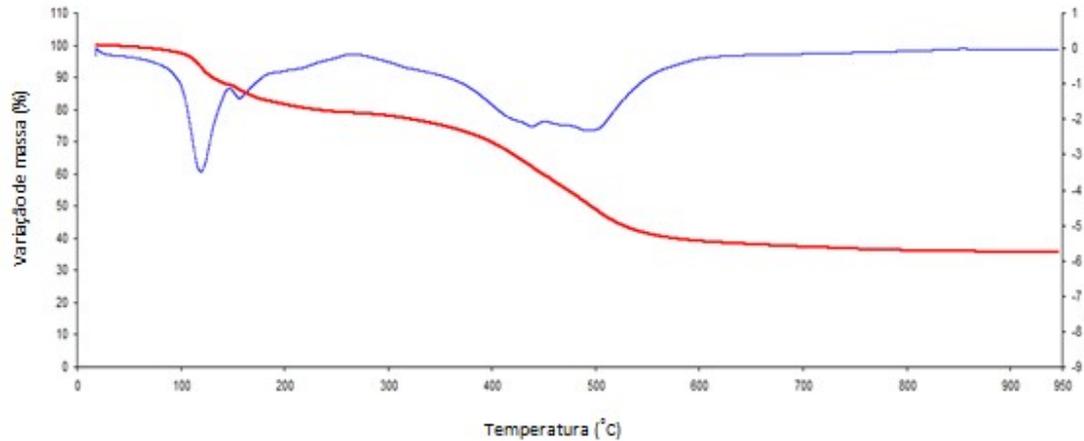
Com base neste gráfico (Figura 22) podem-se observar quatro eventos, sendo dois deles mais evidentes. O primeiro evento se sobrepõe ao segundo, que apareceu como um pequeno pico na DTG. Ambos ocorreram em temperaturas inferiores a 185°C, com perda de massa de aproximadamente 21,1%, o que pode indicar perda de voláteis e/ou compostos de baixa massa molar.

Além disto, a segunda e terceira etapas de decomposição, que ocorreram entre 266 e 636°C apresentaram, na curva de derivada, picos sobrepostos, indicando um mecanismo decomposição térmica relativamente complexo e/ou a presença de um segundo componente na composição da resina (BANDEIRA, 2015; OLIVEIRA, 2108).

A resina benzoxazina não curada apresentou  $T_i$  de 266°C e a  $T_f$  (temperatura final de degradação) próximo aos 636°C com perda de massa de 40,6%. As temperaturas extrapoladas de início ( $T_{onset}$ ) e final de degradação ( $T_{endset}$ ) apresentaram valores de 357°C e 547°C respectivamente e o resíduo a 950°C é de

35,6%. Este valor elevado de resíduo pode ser explicado pelo alto teor de carbono fixo presente na benzoxazina e os valores estão próximos aos dados encontrados na literatura (OLIVEIRA, 2018).

**Figura 22:** Curvas de TGA e DTG da resina benzoxazina XU 35610.

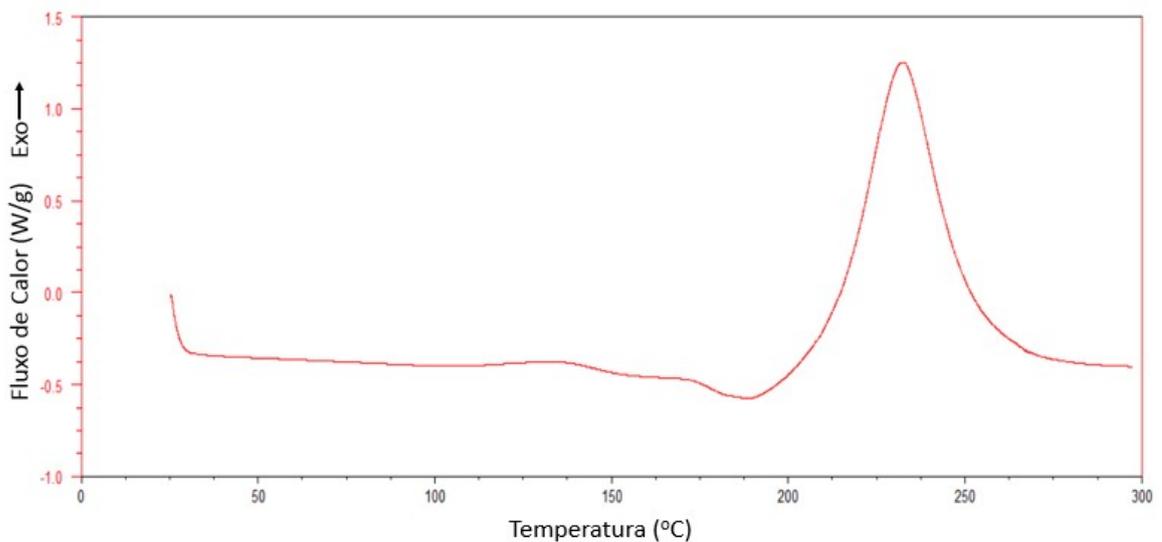


Fonte: Autora, (2018)

#### 4.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Com base na curva de DSC (Figura 23) obteve-se a temperatura de início e de final de cura, bem como a *onset*, a *endset* e a temperatura de pico (Tabela 5).

**Figura 23:** Curva de DSC da resina benzoxazina XU35610.



Fonte: Autora, (2018)

Além disto, foram obtidos dois valores de Tg (transição vítrea) caracterizados pelo desvio da linha de base aproximadamente em 144 e 177°C. Estes eventos confirmaram os dados de TGA e indicaram a possível presença de um agente tenacificante na resina (BANDEIRA, 2015; OLIVEIRA, 2018).

**Tabela 5** - Dados obtidos a partir da análise de DSC de resina benzoxazina XU35610 com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>.

T <sub>g1</sub> (°C)	T <sub>g2</sub> (°C)	T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	AH(J.g <sup>-1</sup> )
143,86	177,52	189,35	292,15	211,44	232,35	-309,2

Fonte: Autora, (2018)

Com estes dados, bem como com os obtidos com a curva de TGA, foi possível determinar o ciclo de cura para produção dos compósitos que não ultrapassasse a temperatura de decomposição da biomassa e da resina, ~200°C e 266°C, respectivamente.

#### 4.2.3. Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho

As resinas benzoxazinas de origem comercial apresentam uma série de componentes em sua formulação que faz com que sua identificação, via FT-IR, seja de difícil realização. Dentre estes componentes podem-se destacar os solventes e os agentes tenacificantes de natureza termoplástica ou elastomérica (BANDEIRA, 2015; MAZUR, 2010; OLIVEIRA, 2018). Outro fator preponderante é que na literatura não existem muitos espectros disponíveis sobre estas resinas (BANDEIRA, 2015; DUNKERS; ISHIDA, 1995; OLIVEIRA, 2018).

Estas resinas estão, em sua maioria, disponíveis comercialmente no estado líquido, sendo assim a técnica de FT-IR mais apropriada para sua análise é a que utiliza filmes líquido/lamínula, entretanto, foi utilizada a técnica de UATR (técnica de FT-IR por reflexão), que apresenta excelentes resultados apesar de ser uma técnica de superfície.

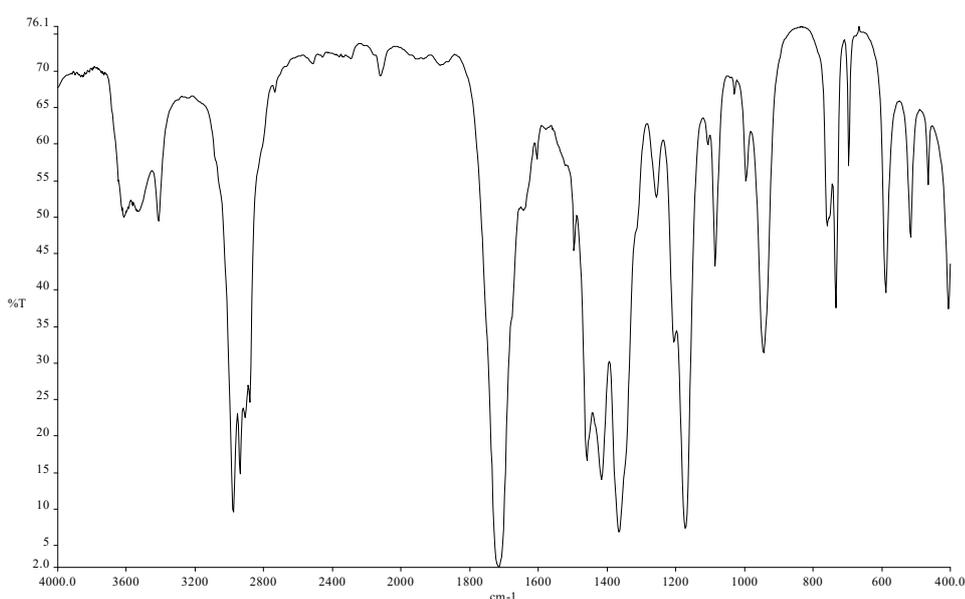
A resina foi inicialmente aquecida para retirada e identificação do solvente por comparação com bibliotecas especializadas de FT-IR (Figura 24). Foram obtidas as bandas em 3535cm<sup>-1</sup>, 3414cm<sup>-1</sup>, 2980cm<sup>-1</sup>, 2939cm<sup>-1</sup>, 2909cm<sup>-1</sup>, 2882cm<sup>-1</sup>, 2122cm<sup>-1</sup>, 1717cm<sup>-1</sup>, 1459cm<sup>-1</sup>, 1416cm<sup>-1</sup>, 1365cm<sup>-1</sup>, 1254cm<sup>-1</sup>, 1205cm<sup>-1</sup>, 1171cm<sup>-1</sup>, 1086cm<sup>-1</sup>, 1046cm<sup>-1</sup>, 995cm<sup>-1</sup>, 944cm<sup>-1</sup>, 759cm<sup>-1</sup>, 588cm<sup>-1</sup> e 516cm<sup>-1</sup> que caracterizam o

solvente como 2-butanona. Este solvente não é usualmente utilizado para este tipo de resina, visto que, normalmente utiliza-se acetona que tem custo menor e a mesma eficiência em solubilizar esta material. O solvente em questão foi, provavelmente, escolhido devido às características do tenacificante, conforme observado no DSC, utilizado neste produto.

O espectro obtido da resina XU 35610 da HUNTSMAN, apresenta as mesmas bandas observadas no trabalho de Oliveira (2018) que trabalhou com esta mesma resina para desenvolvimento de um compósito com fibra de carbono, isto demonstra que a resina não sofreu qualquer contaminação / decomposição durante seu período de armazenamento e pode ser usada no desenvolvimento desta dissertação (Figura 25).

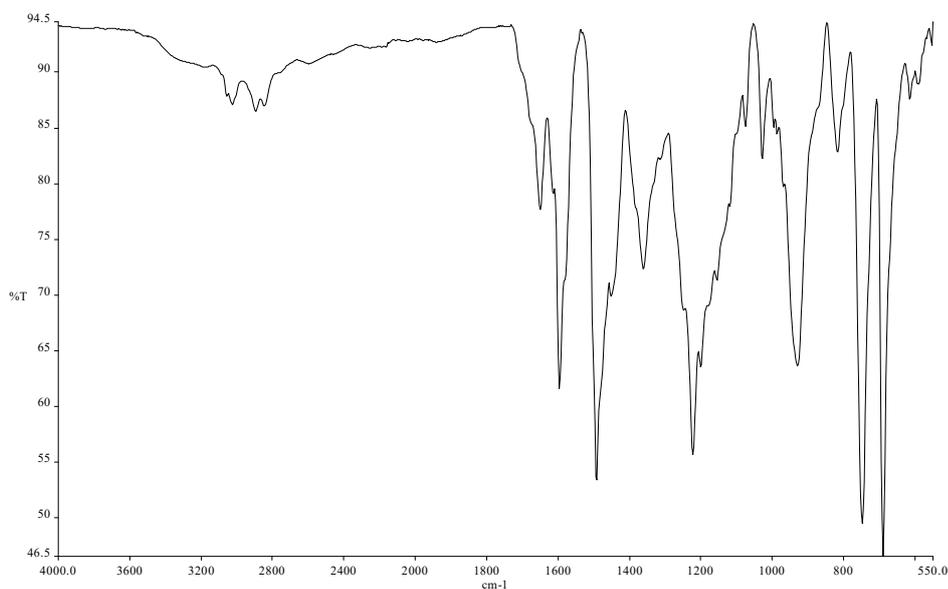
Além disto, sua composição pode ser confirmada pela presença das bandas mostradas no FT-IR (Tabela 6), indicando que o produto descrito é realmente a resina benzoxazina. As inconsistências observadas entre os espectros obtidos a partir da literatura e os obtidos no presente trabalho, bem como a sobreposição de algumas bandas, se devem a diferença entre as formulações das resinas comercialmente disponíveis, os agentes de curas, os solventes e dos agentes de cura presentes nos diferentes sistemas (BANDEIRA, 2015; ISHIDA; AGAG, 2011; OLIVEIRA, 2018; PEREIRA, 2011; RIBEIRO, 2016; SMITH, 1979).

**Figura 24:** Espectro de FT-IR do solvente extraído da resina benzoxazina pela técnica de UATR com torque de 200N.



Fonte: Autora, (2018)

**Figura 25:** Espectro de FT-IR da resina benzoxazina desgaseificada pela técnica de UATR com torque de 200N.



Fonte: Autora, (2018)

**Tabela 6 -** Bandas características de biomassa atribuídas aos modos vibracionais típicos.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) Literatura	Atribuição	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) Resina Desgaseificada	Transmitância (%) Resina Desgaseificada
3010-3110	estiramento C-H aromáticos	3026	87,05
2850-2960	estiramento assimétrico do carbono primário $\text{CH}_3$	2896	86.48
2850-2960	estiramento assimétrico do carbono primário $\text{CH}_3$	2850	86.97
~1600	estiramento C=C do anel aromático	1598	61.57
~1990	estiramento C-C aromático	1494	53.34
~1450	estiramento C-C aromático	1453	69.83
1210-1310	estiramento assimétrico Ar – O – C	1224	55.61
1010-1050	estiramento simétrico Ar – O – C	1030	82.24
920-990	deformação fora do plano C-H do anel benzênico ligado a oxazina	931	63.56
805-825	deformação angular C-H no plano aromático trissubstituído na posição 1,2,4	818	82.82
740-760	deformação angular C-H no plano aromático mono substituído ou dissubstituído na posição 1,2 ( <i>orto</i> )	749	49.44

Fonte: Adaptado de Quinelato (2016); Pastore; Rubim; Santos (2008); Ribeiro (2016)

### 4.3. Compósitos

#### 4.3.1. Fração de biomassas de compósito

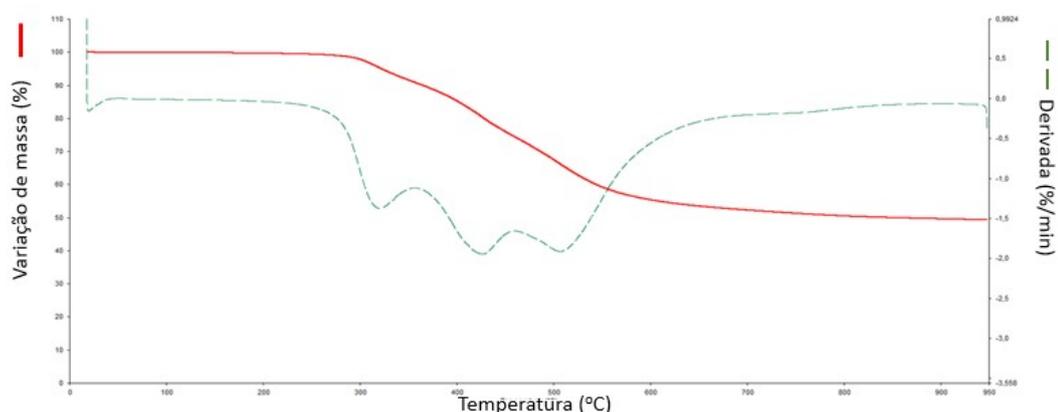
Para a determinação do teor de biomassas, foram considerados a densidade de  $1,22 \text{ g.cm}^{-3}$  da resina e seu percentual como correto, e os valores de densidades da biomassa e dos compósitos obtidos anteriormente, sendo o único parâmetro variável, o percentual da biomassa.

Entretanto, teor de vazios das amostras impossibilitou a determinação da massa específica pelo método proposto.

#### 4.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Na curva termogravimétrica da amostra da resina benzoxazina pura e curada (sem adição de reforço) foi possível observar três eventos que se sobrepõem durante o processo de degradação que ocorreu entre a  $T_i$  de  $209^\circ\text{C}$  e  $T_f$  igual a  $879^\circ\text{C}$ , indicando um mecanismo de decomposição complexo (Figura 26).

**Figura 26:** Curva termogravimétrica da resina benzoxazina XU 35610 curada.



Fonte: Autora, (2018)

A perda de massa entre  $25^\circ\text{C}$  e  $950^\circ\text{C}$  foi de 50,7% com um resíduo de 49,3%, indicando elevado teor de carbono fixo presente na resina.

Apesar da  $T_i$  da resina curada ser menor que o da não curada, que foi de  $266^\circ\text{C}$ , a  $T_f$  é maior, passando de  $636^\circ\text{C}$  (resina não curada) para  $879^\circ\text{C}$  (resina curada), indicando um processo de degradação mais lento. O mesmo pode ser

observado com as temperaturas extrapoladas de início e final da degradação que são respectivamente, de 286°C e 586°C (amostra curada) e 357°C e 547°C (amostra não curada).

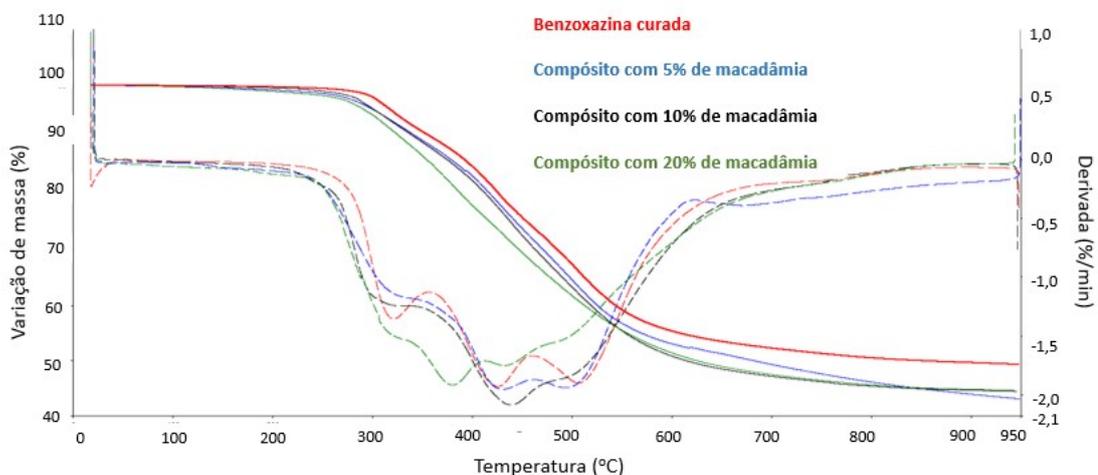
O surgimento do terceiro pico pode indicar a liberação de voláteis presos na estrutura durante o processo de cura e/ou da presença de material não curado, provavelmente o tenacificante. Este processo fica evidente pela aparente dilatação da estrutura da resina durante o processo de queima.

Os compósitos com 5%, 10% e 20% de biomassa de macadâmia (in natura e tratados) apresentaram  $T_i$ ,  $T_f$ ,  $T_{onset}$ ,  $T_{endset}$ , perda de massa e de resíduo próximos aos da resina pura curada (Tabela 7), indicando que a biomassa não alterou significativamente estas propriedades.

Durante o processo de degradação foram observados, nos compósitos com 5% e 10% de macadâmia (in natura e tratados), três eventos que se sobrepõem durante este processo. Estes patamares ocorrem em temperaturas próximas aos dos já observados na resina benzoxazina curada, indicando que o processo de degradação da biomassa ocorre concomitantemente ao da resina, ficando, portanto, encoberto pelos demais eventos (Figura 27 e 28).

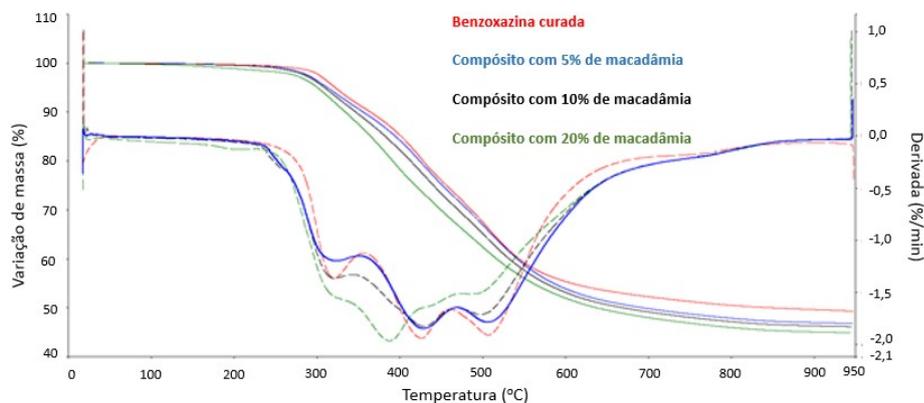
Entretanto, os compósitos com 20% de biomassa de macadâmia (in natura e tratados) apresentam quatro eventos de degradação, este novo evento se deve, provavelmente, a decomposição da biomassa.

**Figura 27:** Curva termogravimétrica dos compósitos com 5%, 10% e 20% com biomassa de macadâmia *in natura*.



Fonte: Autora, (2018)

**Figura 28:** Curva termogravimétrica dos compósitos com 5%, 10% e 20% com biomassa de macadâmia tratada.



Fonte: Autora, (2018)

**Tabela 7 -** Dados obtidos a partir da curva de termogravimetrica.

Amostra	No. de Picos	Ti (°C)	Tf (°C)	Tonset (°C)	Tendset (°C)	Perda de massa (%) entre 25 e 950°C	Resíduo (%) a 950 °C
Benzoxazina curada	3	209	879	286	586	50,7	49,3
Compósito com 5% de macadâmia in natura	3	208	879	273	564	56,9	43,1
Compósito com 10% de macadâmia in natura	3	205	876	274	599	55,5	44,5
Compósito com 20% de macadâmia in natura	4	214	884	274	605	55,4	44,6
Compósito com 5% de macadâmia tratado	3	208	882	271	609	53,2	46,8
Compósito com 10% de macadâmia tratado	3	208	880	280	606	53,9	46,1
Compósito com 20% de macadâmia tratado	4	217	884	275	609	55,1	44,9

Fonte: Autora, (2018)

### 4.3.3. Calorimetria exploratória Diferencial (DSC)

De acordo com os valores obtidos nas curvas de DSC, das amostras com biomassa in natura e tratadas (Tabela 8), a Tg, a temperatura de pico, a Tonset, a Tendset não apresentaram grandes variações entre si e nem quando comparadas a benzoxazina pura curada, indicando que a adição de biomassas não afetou significativamente estas propriedades dos materiais estudados.

**Tabela 8** - Dados obtidos a partir da curva de termogravimetria.

Amostra	Tg (°C)	T pico (°C)	Tonset (°C)	Tendset(°C)	$\Delta H$ (J/g)	Cura (%)
Benzoxazina curada	143,4	247,1	213,0	271,2	26,99	91,27
Compósito com 5% de macadâmia in natura	142,7	251,1	212,5	282,0	26,89	91,30
Compósito com 10% de macadâmia in natura	141,0	248,7	214,8	274,9	14,89	95,18
Compósito com 20% de macadâmia in natura	145,5	248,7	217,2	276,0	9,24	97,01
Compósito com 5% de macadâmia tratado	145,1	249,6	216,4	276,5	22,53	92,27
Compósito com 10% de macadâmia tratado	146,3	249,9	212,6	275,8	14,46	95,32
Compósito com 20% de macadâmia tratado	147,0	249,7	216,6	280,9	10,53	96,59

Fonte: Autora, (2018)

Entretanto, observou-se um aumento no percentual de cura obtido tanto para as amostras com a biomassa in natura quanto para as tratadas, com o aumento de teor de particulado. Isto se deve a relativa maior quantidade de energia disponível para cura da resina, uma vez que a biomassa não sofre este processo.

#### 4.3.4. Análise Dinâmico-Mecânico (DMA)

As amostras de benzoxazina pura curada e os compósitos com reforço de biomassa *in natura* e tratadas foram solicitadas em triplicata, à taxa de aquecimento de  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , na frequência de 1,0 Hz, e os valores médios dos resultados de Tg estão apresentados na Tabela 9. A medida da Tg foi realizada pelo método do pico em  $\text{Tan } \delta$ , que é uma medida da correlação entre o módulo elástico e o de armazenamento, sendo, portanto, mais representativo do compósito como um todo.

Observa-se uma leve redução do valor de Tg obtido pelo pico de  $\text{tan } \delta$  para os compósitos com 5% e 10% de macadâmia tratados ( $\sim 154^{\circ}\text{C}$ ) em relação a benzoxazina pura ( $161^{\circ}\text{C}$ ). Nos demais casos não foram observados a redução do valor da Tg considerando-se o erro experimental. Isto indica que, no geral, a introdução do reforço de noz de macadâmia na matriz polimérica não afeta a temperatura de transição vítrea da resina benzoxazina. Assim, este reforço pode ser considerado uma ótima contribuição a ser utilizada em compósitos poliméricos, diminuindo a quantidade de matriz polimérica a ser utilizada em um artefato.

**Tabela 9** - Valores de Tg obtidos das curvas de DMA das amostras de benzoxazina pura curada e dos compósitos *in natura* e tratado.

	E'	E''	Tan $\delta$
Benzoxazina curada	$132,9 \pm 1,1$	$136,8 \pm 1,6$	$161,0 \pm 1,6$
Compósito com 5% de macadâmia <i>in natura</i>	$129,7 \pm 1,0$	$132,1 \pm 0,5$	$158,8 \pm 3,8$
Compósito com 10% de macadâmia <i>in natura</i>	$129,7 \pm 1,6$	$133,0 \pm 0,5$	$159,2 \pm 2,7$
Compósito com 20% de macadâmia <i>in natura</i>	$131,0 \pm 0,9$	$132,0 \pm 0,8$	$161,9 \pm 1,5$
Compósito com 5% de macadâmia tratado	$132,5 \pm 0,3$	$136,6 \pm 0,3$	$154,4 \pm 1,0$
Compósito com 10% de macadâmia tratado	$126,0 \pm 0,5$	$130,9 \pm 1,0$	$154,7 \pm 1,2$
Compósito com 20% de macadâmia tratado	$125,6 \pm 2,4$	$129,5 \pm 3,0$	$160,8 \pm 0,2$

Fonte: Autora, (2018)

Além disto, os valores de Tg lidos pelo DMA se encontram diferentes dos observados no DSC para o mesmo tipo de material analisado. Esta diferença se deve ao fato dos resultados estarem sendo obtidos por metodologias distintas. A

medida no DSC é uma técnica estática enquanto no DMA é uma medida dinâmica. Para fins de confiabilidade, optou-se por usar os resultados do DMA por serem mais confiáveis.

#### 4.3.5. Análise Termomecânica (TMA)

Os ensaios de TMA mostram valores de Tg próximos aos dos obtidos no DMA, validando as informações encontradas. Da mesma forma que no DMA, a amostra de benzoxazina pura apresenta um valor de Tg um pouco mais elevado que as demais amostras de compósitos avaliadas (Tabela 10).

**Tabela 10** - Valores de Tg obtidos das curvas de TMA das amostras de benzoxazina pura curada e dos compósitos *in natura* e tratado.

	Benzoxazina curada	Compósito com 5% de macadâmia <i>in natura</i>	Compósito com 10% de macadâmia <i>in natura</i>	Compósito com 20% de macadâmia <i>in natura</i>	Compósito com 5% de macadâmia tratada	Compósito com 10% de macadâmia tratada	Compósito com 20% de macadâmia tratada
Tg (°C)	142,4	137,4	136,4	138,4	138,3	128,7	129,2

Fonte: Autora, (2018)

## 5. CONCLUSÃO

Diante dos resultados parciais obtidos neste trabalho, destacam-se as seguintes conclusões:

- O material extraído durante o tratamento hidrotérmico foi, em sua maioria, hemicelulose;
- A extração dos materiais lignocelulósicos se deu de forma parcial pelo método hidrotérmico;
- A temperatura de início de degradação da biomassa de macadâmia (~200°C) permite a utilização desta para fabricação do compósito com resina benzoxazina e a cura do mesmo;
- A resina apresenta em sua composição dois componentes, além do solvente, sendo este material, provavelmente, um tenacificante.
- O solvente utilizado na resina é o 2-butanona.
- As propriedades térmicas dos compósitos não variaram significativamente com a inserção da biomassa.
- O acréscimo da biomassa fez com que a taxa de degradação fosse mais lenta.
- Os resultados dos ensaios de DMA mostraram que o valor de Tg praticamente não é afetado pela presença do reforço de noz de macadâmia, podendo, desta forma, ser usado como reforço em artefatos sem prejudicar a temperatura de trabalho da resina benzoxazina.
- Apesar de aparentemente não haver contribuído significativamente nas propriedades da amostra, o compósito ainda apresenta interesse no âmbito da reciclagem, com a reinserção de material outrora inservível (casca da noz macadâmia), novamente no ciclo produtivo, diminuindo com isto o descarte em aterros sanitários e lixões.

## 6. TRABALHOS FUTUROS

Como proposta de trabalhos futuros, propõe-se:

- Utilização de uma estufa a vácuo para melhorar o tempo de cura do material;
- Realizar ensaios de tração e flexão;
- Fazer ensaios de impacto;
- Determinar o teor de biomassa e de vazios;
- Fazer os ensaios de densidade via picnometria de hélio.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABA – Almond Board of Australia. Report: *Renewable Energy Production from Almond Waste*, Berri, South Australia. 2012. Disponível em: <<http://australianalmonds.com.au/documents/Industry/Reports/Renewable%20Energy%20Production%20from%20Almond%20Waste.pdf>>, acesso 10/11/2016.

ABM - Associação Brasileira de Noz Macadâmia. Disponível em: <[www.abm.agr.br](http://www.abm.agr.br)>, acesso 10/11/2016

ABRAMS, C. B. **SW. IR TUTOR**. Columbia: Columbia University and PerkinElmer, 1998.1 CD-ROM.

AGAG, T.; TAKEICHI, T. High-molecular-weight AB-Type benzoxazine as new precursor for high-performance thermosets. *Journal of Polymer Science*, New York, v.45, p. 1878-1888, 2006.

ALVIRA, P. et al. *Biofuel Technologies – Recent developments. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review*. **Springer**, Londres: Vijai Kumar Gupta . Maria G. Tuohy Ed., p.4851-4861, 2010.

ARTMANN, A. **Estudo para a otimização do processamento de formulações de resina fenólica aplicada a material de fricção**. 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2008.

AMARAL, C. M.; SILVA, I. S. **Implementação de Logística Reversa em Equipamentos Eletrônicos no Brasil – Uma Avaliação de Custos**. 2016. 56p. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Ambiental) – Centro Universitário Oswaldo Aranha - UniFOA- Campus Olésio Galotti, Volta Redonda, 2016

BANDEIRA, C. F. **Aplicação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos.** 2011. 178 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BANDEIRA, C. F. **Obtenção e caracterização de compósitos de benzoxazina/fibra de carbono.** 2015. 201 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

BARBOSA, C. A. L. Obtenção e caracterização de materiais ablativos a base de compósitos de fibra de carbono/resina fenólica. 2004. 142 f. Dissertação (Mestrado em Ciência – Física e Química de Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.

BENINI, K. C. C. C. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. 2011. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, 2011.

BRANDÃO, A. T. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos de polipropileno reforçados com fibras do bagaço de cana-de-açúcar.** 2014. 58 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

BOTELHO, E. C. **Compósitos aeronáuticos processados a partir de fibras de carbono impregnadas com poliamida 6/6 via processo de polimerização interfacial.** 2002. 186 f. Dissertação (Doutorado em Ciência – Física e Química de Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

BOTELHO, E. C. et al. Processing and hygrothermal effects on viscoelastic behavior of glass fiber/epoxy composites. **Journal of Materials Science**, Shenyang, v.40, n.14, p. 3615 -3620, 2005.

BOTELHO, E. C. **Estudo reológico de resinas fenólicas e furfurílica na obtenção de materiais carbonosos**. 1998. 160 f. Dissertação (Mestrado em Ciência – Física de Plasma) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998.  
Disponível em: <<http://botimetal.com.br/>>, acesso 09/11/2017

BRODEUR, G. et al. Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. SAGE-Hindawi **Access to Research Enzyme Research** Volume 2011, Article ID 787532, 17 p., 2011.

CÂNDIDO, G. M. **Influência do condicionamento ambiental na resistência à De laminação de borda livre em compósitos avançados**. 2001. 202 f. Tese (Doutorado em Ciência – Tecnologia de Fabricação) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2001.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: ArtLiber, 2007. 448p.

CARVALHO, M. L. **Estudo cinético da hidrólise enzimática de celulose de bagaço-de-cana-de-açúcar métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar da região noroeste do estado de São Paulo**. 2011. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.28, n.2, p.225-263, 2005.

CHERNYKH, A.; AGAG, T; ISHIDA, H. Synthesis of linear polymer containing benzoxazine moieties in the chain with high molecular design versatility via click reaction. *Polymer*, Amsterdam, Elsevier, v.50, p. 382-390, 2009.

CHERNYKH, A.; LIU, J.; ISHIDA, H. Synthesis and properties of a new crosslinkage polymer containing benzoxazine moiety in the main chain. *Polymer*, Amsterdam, Elsevier, v.47, p.7664-7669, 2006.

CLEMONS, C. Plastic-wood composites in the United States. **Forest Products Journal**, v. 52, n. 6, p-10-11, p. 10-18, 2002.

CORREA, A. C., et al. **Cellulose nanofibers from curaua fibers**. *Cellulose*, v. 17, p. 1183–1192, 2010.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. Estabelecimento de ciclo de cura depré-impregnados aeronáuticos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v.15, n° 3, p.224-231, 2005.

CURY, T.R.P.C. **Obtenção e caracterização de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com bagaço de cana tratado via polpação organosolv**. 2017. 80 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais). Centro Universitário de Volta Redonda, 2017.

DIACENCO, A. A. **Modelagem por elementos finitos de materiais compósitos estruturais incorporando material viscoelástico para o controle passivo de vibração e ruído**. 2010. 81 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para engenharia - Polímeros e Semicondutores)– Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.

DICK, T. A. **Graftização de partículas de lignina pelo PLLA**. 2014, 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

DONG, C.; DAVIES I. J. Optimal design for the flexural behaviour of glass and carbon fibre reinforced polymer hybrid composites. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306912000301>, acesso em: 11 dez. 2017.

ENNS, J. B.; GILLHAM, J. K. Time-temperature transformation (TTT) cure diagram:

Modeling the cure behavior of thermosets. **Journal of Applied Polymer Science** Bognor Regis, v.28, p.2567-2592, 1983.

FARIA, M. C. M. **Estudos das intempéries nas propriedades mecânicas e viscoelásticas de compósitos PPS/fibra de carbono e epóxi/fibra de carbono de uso aeronáutico**. 2012.166 f. Dissertação (Doutorado Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

FERNANDES, E. M. et al. Novel cork–polymer composites reinforced with shortnatural coconut fibres: Effect of fibre loading and coupling agent addition. **Composites Science and Technology**, Philadelphia, v. 78, n. 1, p. 56-62, abril 2013.

FERRARI, V. M. Estudo da pré-impregnado de resina epoxídica/fibra de carbono por meio das técnicas de DSC e DMTA. 2005. 189 f. Dissertação (Doutorado em Ciência – Física e Química de Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dosCampos, 2005.

FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. 3rd ed. New York: John Wiley, 1980. 672p.

HUDA, S.; YANG, Y. Chemically Extracted Cornhusk Fibers as Reinforcement in Light-Weight Poly(propylene) Composites. **Macromolecular Mat. & Eng.**, Wiley Online Library, 2008.

HUMMEL, D. O. **Atlas of polymer and plastics analysis**. Munich: Verlag Chemie, 1984. 671p.

ISHIDA, H.; AGAG, T. **Handbook of benzoxazine resins**. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 2011.

ISHIDA, H.; ALLEN, D.J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkagepolybenzoxazines. **Journal of Polymer Science**, New York, v.34, p. 1019-1030, 1996.

KISKAN, B.; AYDOGAN, B.; YAGCI, Y. Synthesis, characterization, and thermally activated curing of oligosiloxanes containing benzoxazine moieties in the main chain. *Journal of Polymer Science, New York*, v.47, p. 804-811, 2009.

KISKAN, B.; GHOSH, N, G.; YAGCI, Y. Polybenzoxazine-based composite as high performance materials. *Polym Int. Society of Chemical Industry*, v.60, p 167-177, 2010.

LEÃO, M. A. Fibras de licuri: Um reforço alternativo de compositos polimericos. 2008. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. **Compósitos estruturais**: ciência e tecnologia. São Paulo: Edgar Blucher, 2006. 313p.

LOPES, F. P. D., et al. Comportamento dinâmico-mecânico em compósitos epoxídicos reforçados com fibras de curauá. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18. Porto de Galinhas, **Anais...** Porto de galinhas-PE: CBCiMat, 2008. Nov.2008.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros**: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-Papers, 2001. 366p.

MARINUCCI, G. **Materiais Compósitos Poliméricos: Fundamentos e Tecnologia**. São Paulo: Artliber Editora, 2011, 333p.

MAZUR, R. L. **Obtenção e caracterização de compósitos de fibras de carbono/PEKK com aplicações aeronáuticas**. 2010. 140 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá; Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**. Boca Raton: CRC Press, 2004. 205p.

MILANESSE, A. C. Processamento e caracterização de compósito fibra de sisal/resina epóxi via RTM. 2012. 123 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

MONTORO, S. R. Influência dos parâmetros de processamento por RTM no volume de vazios em compósitos carbono/epóxi. 2014. 140 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

MULINARI, D. R. Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar. 2009, 112 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP.

NAKAMURA, M.; ISHIDA, H. Synthesis and properties of a new crosslinkage telechelics with benzoxazine moiety at the chain end. *Polymer*, Amsterdam, Elsevier, v.50, p. 2688-2695, 2009.

OLIVEIRA, L. F. **Desenvolvimento de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina para aplicações aeroespaciais**. 2018. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2018.

OLIVEIRA, J. C. et al. Avaliação térmica e espectroscópica da celulose, hemicelulose e lignina extraídas da fibra de Licuri (*Syagrus Coronata*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 21., Cuiabá, **Anais...** Cuiabá-MT: CBCiMat, 2014. Nov.2014.

OLIVEIRA, J. L. **Processamento e caracterização de compósitos de polipropileno reforçados com fibras da palmeira real australiana**. 2015. 62 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA, Volta Redonda-RJ.

OLIVEIRA, H. N. **DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PARA APLICAÇÃO EM DECK**. 2013. 60f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2013.

OLIVEIRA, J. A. F., **SÍNDISSERTAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPLEXO CuII CONTENDO UMA BENZOXAZINA A PARTIR DE UM LIGANTE IMIDAZOLIDÍNICO**. 2010. 43f. Relatório apresentado ao Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina.

OLIVEIRA, S. T. **Obtenção e caracterização de um compósito polimérico com PEAD reciclado e bagaço de cana**. 2017. 64 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Centro Universitário de Volta Redonda, 2017.

ORTIZ, E. C. **Avaliação do comportamento dinâmico-mecânico de compósito carbono/epóxi/termoplástico em espectro amplo de frequências**. 2008. 174 f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São Jose dos Campos, 2008.

PARDINI, L. C., FLAMÍNIO, L. N. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. Edgard Blucher: São Paulo, 2006, 336 p.

PEREIRA, A. C. **Estudo da cinética de cura e das propriedades térmicas da resinabenzoxazina e de seus compósitos nanoestruturados**. 2011. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)- Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

PEREIRA, G. B. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HIPS/FIBRA DA CASCA DO COCO VERDE PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO NA**

**INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA.** 2015. 46f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) - Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

PIMENTEL L. D.; SANTOS C. E. M.; JUNIOR A. W.; SILVA V. A.; BRUCKNER C. H., **Estudo de Viabilidade Econômica na Cultura da Noz-Macadâmia no Brasil.** 2007. 8f. Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP, v. 29, n. 3, p. 500-507, Dezembro 2007

PIZA, P.L.B.T; MORIYA, L.M. Cultivo da Macadâmia no Brasil. **Rev. Bras. Frutic. vol.36 no.1 Jaboticabal Jan./Mar. 2014. Palestra econômica.** Disponível em:<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-29452014000100006](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-29452014000100006)>, acesso 10/11/2016

PIZA, P.L.B.T. **Desempenho de unidades de pré-limpeza de frutos de macadâmia (*M. Integrifolia*).** 2005. 61f. Dissertação (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2005.

PRIME, R. B. **Thermosets in thermal characterization of polymeric materials.** London: Academic Press (Ed.), 1981. 972 p.

QUINELATO, C. **Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar da região noroeste do estado de São Paulo.** 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2016.

RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamento e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração.** 2010. 414 f. Tese (Doutor em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

RAN, Q. C.; GU, Y. **Concerted reactions of aldehyde groups during polymerization of analdehyde-functional benzoxazine.** Journal of Polymer Science, New York, v.49, p. 1671-1677, 2011. REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C.; O

Uso de Compósitos estruturais na indústria aeroespacial. *Polímeros: ciência e tecnologia*, São Carlos, v.10, n.2, 2000.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. *Compósitos estruturais: tecnologia e prática*. São Paulo: Artlibre Editora, 2011. 396 p.

REZENDE, M. C. **Produção de carbono vítreo em escala de laboratório a partir de resinas furfurílicas e fenólica**. 1991. 200 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) -Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

ROCHA, D. F. B. **Obtenção de curvas mestre de compósitos poliméricos estruturais utilizando ensaios dinâmico-mecânicos sob fluência**. 2009. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

RODRIGUES, D.A.; FREITAS, R.R.; LIRA, T.S. & XAVIER, T.P. (2016). Utilização dos resíduos provenientes do beneficiamento da noz macadâmia: uma revisão sistemática. **Brazilian Journal of Production Engineering (BJPE)**, 2 (3): 1-13. ISSN: 2447-5580.

ROSA, R. C. Estudo do comportamento foto físico de prepregs de fibra de vidro e resina fenólica. 2006. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2006.

SANTOS, A. M. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos a base de resina fenólica e fibra de vidro**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Departamento de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2008.

SMITH, A. L. **Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem-Solving**. New York: John Wiley & Sons, 1979. 336p.

SOBIERAJSKI G.R.; BARBOSA W.; NETO J. E. B.; CHAGAS E.A.; CAMPO-DALL'ORTO F. A. Caracterização dos estágios fenológicos em sete cultivares e seleções de noqueira-macadâmia. **COMUNICAÇÃO CIENTÍFICA GENÉTICA E MELHORAMENTO DE PLANTAS**. Rev. Bras. Frutic. vol.29 no.3 Jaboticabal 2007. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-29452007000300051](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-29452007000300051), acesso 10/11/2016

SCHRAUWEN, B. PEIJS, T. Influence of matrix ductility and fibre architecture on the repeated impact response of glass-fibre-reinforced laminated composites. **Applied Composite Materials Journal**. Kluwer Academic Publishers. 9, 6, 331-352p. 2002.

UNTEM, F. O. **Estudo da cinética de degradação da resina benzoxazina e seus compósitos nano estruturados**. 2015. 86p. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

VIDAL, A. C., **BIOCOMPOSITE FOR USE IN INSOLES: PROCESSING AND CHARACTERIZATION**. 2014. 70f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

WANG, J. Y.; ISHIDA, H. Development of low-viscosity benzoxazine resins and their polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.86, p. 2953-2966, 2002.

WECHSLER, A. et al. Macadamia (*Macadamia integrifolia*) shell and castor (*Ricinus communis*) oil based sustainable particleboard: A comparison of its properties with conventional wood based particleboard. **Materials and Design**, v. 50, p. 117-123, sept. 2013.

WIEBECK, H; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2005, 199 p. Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/carlafaria58118/99224749lasticosdeengenhariaheliowiebeckjulioharada>>, acesso 09/10/2016

## ANEXO



## Advanced Materials

## XU 35610 Benzoxazine Resin

Bisphenol A-based Benzoxazine

PRELIMINARY DATA SHEET

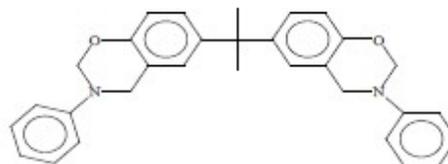
## Key Properties

- Exhibits minimal volatile release during cure
- High temperature resistance
- Low water absorption
- Dimensional stability
- High modulus properties
- Good electrical properties

## Description:

XU 35610 is a bisphenol-A based benzoxazine thermoset resin which can be homopolymerized or co-react with an epoxy or phenolic resin resulting in polymers with extremely good thermal and mechanical properties. This product is volatile-release free during curing and has good solubility in ketone or other common solvents.

## Chemical Structure



## Processing

Pultrusion, Pressure Molding, Pre-preg, Resin Transfer Molding (RTM)

## Applications

Advanced composites, Structural adhesives, Laminates for printed wiring boards, Encapsulantes, High performance coating, Molding compounds.

## Product data

	XU 35610
Visual Appearance	Yellow solid
Viscosity at 125 °C, cp	200-600
Gel time at 200 °C, sec.	160-450
Melting points, °C (°F)	58 - 70 (136 - 158)
Solubility in Methyl ethyl ketone (MEK)	Up to 75% total solid content

\* Product data are based on Huntsman testing methods, copies area available upon request

## Typical cured Properties

Unless otherwise stated, the data were determined with typical production batches using standard testing method. They are provided solely as technical information and do not constitute a product specification

Cure schedule: 2h at 180 °C + 4h at 200 °C

### Mechanical Properties

Flexural test <sup>1</sup>	
Flexural Modulus, MPa	5,342
Flexural Strength, MPa	138
Ultimate Elongation, %	2.3
Tensile test <sup>2</sup>	
Tensile Modulus, MPa	5,143
Tensile Strength, MPa	57
Ultimate Elongation, %	1.15
Toughness Test <sup>3</sup>	
K1c, MPa√m	0.74
G1c, J/m <sup>2</sup>	114

### Thermal and Water Absorption Properties

Glass transition (T <sub>g</sub> )	
DSC, °C <sup>4</sup>	181
DMA, °C <sup>5</sup>	158
DMA after 48 h in boiling water, °C <sup>5</sup>	143
Water absorption 48 h in boiling water, %	0.7
Weight loss <sup>6</sup>	
On-set temperature, °C	324
@ 1%, °C	284
@ 5%, °C	313

1. ISO 178/01

2. ISO 527T2/03

3. Bend Notch test ISO 13588/03

4. DSC: TA Q2000 / ramp @ 10°C / 30°C - 350°C / nitrogen

5. DMA: TA Q800 / ramp @ 5°C / 30°C - 350°C / nitrogen, T<sub>g</sub> is determined by onset of E'

6. TGA: TA 5000 / ramp @ 10°C / 30°C - 800°C / nitrogen

## Casting Procedure

XU 35610 generates almost no voids during curing. Therefore, minimum pre-degassing is needed. In case degassing is preferred, use procedure below as a guidance:

Weigh benzoxazine material in an appropriate kettle equipped with heating capability, mechanical stirrer and temperature recording device. Heat to 120-140°C until a clear homogeneous solution is obtained. Additional heating dictates the pot life of the resultant prepolymer. Degas the resultant mixture at 120 °C - 140 °C with 26+ inches of vacuum for 15 minutes. Hot degassed melt can be poured into preheated molds; and cured at the desired conditions.

## Formulations

XU 35810 can be homopolymerized or formulate with epoxy resins to improve performance. While formulating the benzoxazine must be melted below their onset temperature of reaction by 30°C. Degassing time of the components in a vacuum oven should not exceed 50% of the gel time at temperature at least 30°C below the onset temperature of reaction. Once degassed cured as recommended cure schedule.

Formulation No	1	2	3	
XU 35810	75	75	75	
CY179 <sup>7</sup>	25			
GY8010 <sup>8</sup>		25		
MY0500 <sup>9</sup>			25	
Gelling time at 200 °C, sec	403	430	461	
Cure cycle: 2h at 180 °C + 2h at 200 °C + 2h at 220 °C				
<b>Mechanical Properties</b>				
Flexural test <sup>1</sup>				
Flexural Modulus, MPa	4,753	4,774	4,855	
Flexural Strength, MPa	107	123	116	
Ultimate Elongation, %	2.1	2.5	2.3	
Tensile test <sup>2</sup>				
Tensile Modulus, MPa	4,527	4,096	4,478	
Tensile Strength, MPa	36	40	38	
Ultimate Elongation, %	0.76	0.85	0.82	
Toughness Test <sup>3</sup>				
K1c, MPa√m	0.58	0.59	0.45	
G1c, J/m <sup>2</sup>	91	104	65	
<b>Thermal Properties</b>				
Glass transition (Tg)				
By DSC, °C <sup>4</sup>	218	152	190	
DMA, °C <sup>5</sup>	E'	209	144	181
	E''	226	165	197
	Tan Delta	240	181	212
Weight loss <sup>6</sup>				
On-set temperature, °C	351	344	341	
@ 1%, °C	310	258	288	
@ 5%, °C	345	333	336	

7. Liquid cycloaliphatic epoxy resin (epoxy equivalent weight: 131-143)

8. Standard bisphenol-A liquid epoxy resin (epoxy equivalent weight: 182 - 192)

9. Low viscosity trifunctional liquid epoxy resin (epoxy equivalent weight: 105 -115)



<b>Storage</b>	XU 35610 benzoxazine resin may be stored for up to 1 year from date of manufacture at temperature around 77°F provided the product is stored in sealed container.
<b>Handling precautions</b>	<p><b>Caution</b></p> <p>Do not use this product until the MSDSs have been read and understood. To protect against any potential health risks presented by our products, the use of proper personal protective equipment (PPE) is recommended. Eye and skin protection is normally advised. Respiratory protection may be needed if mechanical ventilation is not available or is insufficient to remove vapors. For detailed PPE recommendations and exposure control options consult the product MSDS or a Huntsman EHS representative.</p>

Huntsman Advanced Materials warrants only that its products meet the specifications agreed with the user. Typical properties, where stated, are to be considered as representative of current production and should not be treated as specifications.

The manufacture of materials is the subject of granted patents and patent applications; freedom to operate patented processes is not implied by this publication.

While all the information and recommendations in this publication are, to the best of Huntsman Advanced Material's knowledge, information and belief, accurate at the date of publication, NOTHING HEREIN IS TO BE CONSTRUED AS A WARRANTY, WHETHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING BUT WITHOUT LIMITATION, AS TO MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. IN ALL CASES, IT IS THE RESPONSIBILITY OF THE USER TO DETERMINE THE APPLICABILITY OF SUCH INFORMATION AND RECOMMENDATIONS AND THE SUITABILITY OF ANY PRODUCT FOR ITS OWN PARTICULAR PURPOSE.

The behaviour of the products referred to in this publication in manufacturing processes and their suitability in any given end-use environment are dependent upon various conditions such as chemical compatibility, temperature, and other variables, which are not known to Huntsman Advanced Materials. It is the responsibility of the user to evaluate the manufacturing circumstances and the final product under actual end-use requirements and to adequately advise and warn purchasers and users thereof.

Products may be toxic and require special precautions in handling. The user should obtain Safety Data Sheets from Huntsman Advanced Materials containing detailed information on toxicity, together with proper shipping, handling and storage procedures, and should comply with all applicable safety and environmental standards.

Hazards, toxicity and behaviour of the products may differ when used with other materials and are dependent on manufacturing circumstances or other processes. Such hazards, toxicity and behaviour should be determined by the user and made known to handlers, processors and end users.

Except where explicitly agreed otherwise, the sale of products referred to in this publication is subject to the general terms and conditions of sale of Huntsman Advanced Materials LLC or of its affiliated companies including without limitation, Huntsman Advanced Materials (Europe) BVBA, Huntsman Advanced Materials Americas Inc., and Huntsman Advanced Materials (Hong Kong) Ltd. Huntsman Advanced Materials is an international business unit of Huntsman Corporation. Huntsman Advanced Materials trades through Huntsman affiliated companies in different countries including but not limited to Huntsman Advanced Materials Americas in the USA and Huntsman Advanced Materials (Europe) BVBA in Europe.

Copyright © 2014 Huntsman Corporation or an affiliate thereof. All rights reserved.

**Huntsman Advanced Materials**  
10003 Woodloch Forest Drive  
The Woodlands, Texas 77380

Tel: 888-564-9318  
Fax: 281-719-4047  
[www.huntsman.com/advanced\\_materials](http://www.huntsman.com/advanced_materials)