



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



JOSÉ ALOISIO LOPES DE CARVALHO

**COMPÓSITOS DE RESINA BENZOXAZINA / BIOMASSA EXTRAÍDA
DO RESÍDUO DE LAVAGEM DO AÇAÍ: OBTENÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO.**

VOLTA REDONDA

2019

JOSÉ ALOISIO LOPES DE CARVALHO

**COMPÓSITOS DE RESINA BENZOXAZINA / BIOMASSA EXTRAÍDA
DO RESÍDUO DE LAVAGEM DO AÇAÍ: OBTENÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO.**

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, na área de concentração de processamento e caracterização de materiais reciclados, compósitos, nanomateriais e biomateriais e linha de pesquisa em materiais compósitos.

Orientador: Prof.^a Dra. Cirlene Fourquet
Bandeira

Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro

VOLTA REDONDA

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

C331c Carvalho, José Aloísio Lopes de
Compósitos de resina benzoxazina/Biomassa extraída do resíduo de lavagem do açaí: obtenção e caracterização. / José Aloísio Lopes de Carvalho. - Volta Redonda: UniFOA, 2019.

103 p. : II

Orientador (a): Profª Drª Cirlene Fourquet Bandeira

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2019

1. Materiais - dissertação. 2. Fibras naturais. 3. Análises térmicas. I. Bandeira, Cirlene Fourquet. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.1



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



JOSÉ ALOISIO LOPES DE CARVALHO

Compósitos de resina benzoxazina / biomassa extraída do resíduo de lavagem
do açaí: obtenção e caracterização

Orientador: Profa. Dra. Cirlene Fourquet Bandeira

Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE
“MESTRE EM MATERIAIS”**

**APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE MESTRADO
PROFISSIONAL EM MATERIAIS**



Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. CIRLENE FOURQUET BANDEIRA
Presidente / UniFOA



Prof. Dr. ALEXANDRE ALVARENGA PALMEIRA
Examinador interno / UniFOA



Prof. Dr. GERÔNIMO VIRGINIO TAGLIAFERRO
Examinador externo / EEL-USP

Setembro de 2019.

DEDICATÓRIA

Deus não nos deu espírito de covardia, mas de poder, de amor e de equilíbrio.

2 Timóteo 1:7.

Mas os que esperam no Senhor renovarão as forças, subirão com asas como águias; correrão, e não se cansarão; caminharão, e não se fatigarão.

Isaías 40:31.

Quanto melhor é adquirir a sabedoria do que o ouro! E quanto mais excelente, adquirir a prudência do que a prata!

Provérbios 16:16.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela orientação, sustento e sabedoria; assim permitindo dar esse grande passo na jornada de conhecimento;

À Prof.^a Dr.^a Cirlene Fourquet Bandeira, minha orientadora, pelo carinho, paciência e constante incentivo, durante todo o trabalho de pesquisa e a conclusão desta tese;

Ao Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro, meu coorientador, pela ajuda e apoio sem o qual não seria possível a conclusão desta tese;

À engenheira e mestra Ariana Carmem Antunes da Costa, pela participação e colaboração na realização dos ensaios;

À todo grupo de professores coordenado pelo Prof. Dr. Roberto Magnago, pelo apoio e por compartilhar de seu conhecimento e experiência;

À toda equipe da secretaria, representada pela Sra. Ana Maria, por todo apoio e atenção;

Aos toda equipe técnica de laboratório, pela ajuda na realização dos ensaios;

Aos amigos de trabalho, aos familiares, obrigado por estarem ao meu lado;

Aos amados filhos Marcos Felipe e Lígia Marília, tenho orgulho de vocês e uma imensa gratidão por estarem sempre ao meu lado;

Fica um agradecimento em especial, à minha esposa, Teresinha, pela grande amizade, amor e companheirismo, por me guiar no evangelho, e de ser um exemplo de dedicação e amor à nossa família.

EPÍGRAFE

Dedico este trabalho à minha esposa Teresinha
e aos meus filhos Marcos Felipe e Lígia Marília.

CARVALHO, J. A. L. de. Compósitos de resina benzoxazina / biomassa extraída do resíduo de lavagem do açaí: obtenção e caracterização. 2019. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2019.

RESUMO

A utilização de compósitos reforçados com fibras naturais vem de encontro a regulamentação das leis ambientais, apresentando como resultado final o menor custo envolvido e a melhor qualidade, considerando a necessidade de economia em energia, biodegradabilidade e boas propriedades mecânicas. Neste sentido, buscou-se o desenvolvimento de compósitos utilizando fibras naturais oriundas do processamento industrial, como o resíduo gerado pela agroindústria do açaí. Estes resíduos são constituídos basicamente do resíduo da lavagem do açaí. A matriz escolhida neste trabalho foi a resina benzoxazina, que é considerada um polímero de elevado desempenho, com alta resistência a temperatura, estabilidade dimensional, boas propriedades elétricas, elevada temperatura de transição vítrea, baixa absorção de umidade, além de não necessitar de catalisadores e não gerar subprodutos durante sua cura, podendo ser armazenada em condições ambientes. Neste trabalho foram feitas as caracterizações térmicas da biomassa resina benzoxazina e de seus compósitos curados via termogravimetria, por análise dinâmico-mecânica, por calorimetria exploratória diferencial e por análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e microscopia ótica desses compósitos. Os resultados mostram que o valor as temperaturas de degradação não sofreram modificações consideráveis quando comparados as da resina pura e que os valores de transição vítrea (T_g) aumentam com o acréscimo de fibras, fato confirmado pelos ensaios de Análise Dinâmico Mecânica (DMA). Sendo assim, o uso desta fibra no compósito, diminui a quantidade de matriz polimérica a ser utilizada, contribui com o meio ambiente através da reciclagem, expande a faixa de aplicabilidade em relação à temperatura de trabalho do material e poderá diminuir o custo da peça final.

Palavras-chave: fibras naturais, biomassa de açaí, resina benzoxazina, análises térmicas.

CARVALHO, J. A. L. de. Benzoxazine resin composites / biomass extracted from açai washing residue: obtaining and characterizing. 2019. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2019.

ABSTRACT

The use of reinforced composites with natural fibers is in accordance with the regulation of environmental laws, with the final result being the lowest cost involved and the best quality, considering the need for energy saving, biodegradability and good mechanical properties. In this sense, it was sought the development of composites using natural fibers from industrial processing, such as the waste generated by the açai agroindustry. These residues consist basically of the seed and fibers. The matrix chosen in this work was benzoxazine resin, which is considered a high performance polymer with high temperature resistance, dimensional stability, good electrical properties, high glass transition temperature, low moisture absorption, as well as, no catalysts and do not generate subproducts during their cure and can be stored under ambient conditions. In this work, the thermal characterization of benzoxazine resin biomass and its composites cured by thermogravimetry, dynamic mechanical analysis, differential exploratory calorimetry and Fourier transform infrared spectroscopy and optical microscopy analyzes of these composites were made. The results show that the values of degradation temperatures did not change considerably when compared to pure resin and that the values of glass transition (T_g) increase with fiber addition, a fact confirmed by Mechanical Dynamic Analysis (DMA) tests. Thus, the use of this fiber in the composite reduces the amount of polymeric matrix to be used, contributes to the environment through recycling, expands the applicability range in relation to the working temperature of the material and could decrease the cost of the final piece.

Keywords: Natural fibers, açai biomass, benzoxazine resin, thermal analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Classificação de compósitos poliméricos convencionais, segundo a disposição do reforço, cap 2,	25
Figura 2.	A palmeira de açaí e seu fruto, cap 2,	28
Figura 3.	Descarte do fruto do açaí após processamento, cap 2,	29
Figura 4.	Gráfico do resíduo gerado com a extração da polpa de açaí em 2017, cap 2,	29
Figura 5.	Despoldadeira de açaí, cap 2,	30
Figura 6.	Subprodutos do despoldamento do açaí, cap 2,	31
Figura 7.	Corte transversal do caroço do açaí, cap 2,	31
Figura 8.	Energia liberada em W/g durante a queima das resinas, cap 2,	36
Figura 9.	Mecanismo de síntese da resina benzoxazina, cap 2,	37
Figura 10.	Mecanismo de cura da resina benzoxazina, cap 2,	37
Figura 11.	Oito principais isômeros da resina benzoxazina, cap 2,	38
Figura 12.	Figura esquemática da contração da secção transversal de uma fibra durante o processo hidrotérmico, cap 2	44
Figura 13.	Etapas do processo de cura, cap 2,	46
Figura 14.	Estrutura química da resina benzoxazina XU 35610, cap 3,	49
Figura 15.	Descarte de resíduos do açaí nas ruas de Belém/PA, cap 3,	51
Figura 16.	Fluxograma para a elaboração do projeto de trabalho, cap 3.	52
Figura 17.	Resíduo de açaí, cap 3,	54
Figura 18.	Resíduo de lavagem do açaí peneirado com granulometria inferior a 50 Mesh, cap 3,	54

Figura 19.	Esquema para modificação da biomassa, cap 3,	56
Figura 20.	Processo de separação das partes sólida/líquida após tratamento hidrotérmico, cap 3,	57
Figura 21.	Processo de fabricação dos corpos de prova com moldes de silicone, cap 3,	58
Figura 22.	Gráfico do ciclo de cura utilizado, cap 3,	60
Figura 23.	Curvas de TGA e DTG da biomassa de açaí <i>in natura</i> , cap 4,	67
Figura 24.	Curvas de TGA e DTG da biomassa de açaí tratada, cap 4,	68
Figura 25.	Curvas de DSC da biomassa de açaí tratada e <i>in natura</i> , cap 4,	69
Figura 26.	Curvas de DSC da biomassa de açaí <i>in natura</i> , cap 4,	69
Figura 27.	Curvas de DSC da biomassa de açaí tratada, cap 4,	70
Figura 28.	Espectro de FT-IR da biomassa de açaí <i>in natura</i> obtido pela técnica de UATR com torque de 100N, cap 4,	71
Figura 29.	Espectro de FT-IR da biomassa de açaí tratada obtido pela técnica de UATR com torque de 100N, cap 4,	71
Figura 30.	(a) Microscopia óptica analisada pela técnica de luz transmitida da biomassa de açaí <i>in natura</i> e (b) tratada com o <i>software</i> Image J, cap 4,	73
Figura 31.	(a) Microscopia óptica analisada pela técnica de luz transmitida da biomassa de açaí tratada e (b) tratada com o <i>software</i> Image J, cap 4,	74
Figura 32.	Dados do DSC a partir da termogravimetria da biomassa <i>in natura</i> , cap 4,	75
Figura 33.	Dados do DSC a partir da termogravimetria da biomassa tratada, cap 4,	75
Figura 34.	Curva termogravimétrica da resina benzoxazina XU 35610 curada, cap 4,	76
Figura 35.	Curva termogravimétrica dos compósitos com 5%, 10% e 20% com biomassa de açaí <i>in natura</i> , cap 4,	78

Figura 36. Curva termogravimétrica dos compósitos com 5%, 10% e 20% com biomassa de açai tratada, cap 4, 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Resinas termorrígidas importantes e seu campo de aplicação, cap 2, . .	35
Tabela 2.	Propriedades físicas e mecânicas da resina benzoxazina e outros polímeros de alto desempenho, cap 2,	36
Tabela 3.	Dados da resina benzoxazina, cap 3,	50
Tabela 4.	Densidade do Açáí, cap 4,	66
Tabela 5.	Bandas características da biomassa atribuídas aos modos vibracionais típicos, cap 4,	72
Tabela 6.	Dados obtidos a partir da curva de termogravimetria, cap 4,	77
Tabela 7.	Valores de Tg obtidos das curvas de DMA das amostras de benzoxazina pura curada e dos compósitos com biomassa de açáí tratada e <i>in natura</i> , cap 4, . .	80

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1. PRINCIPAIS MÉTODOS DE TRATAMENTO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	41
QUADRO 2. VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS TRATAMENTOS EM MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	42

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 Cálculo das massas de resina/biomassa a serem utilizadas, cap.3,.....58

Equação 2 Cálculo de massa específica (ρ_a), cap.3,.....61

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Derivada da termogravimetria
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia de raios X
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelhos (IR) c/ transformadas de Fourier
JSP	<i>Java Server Pages</i> (Páginas do Servidor Java)
MeMat	Mestrado Profissional em Materiais
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscópio ótico
NaOH	Hidróxido de sódio
SQL	<i>Structured Query Language</i> (Linguagem de Consulta Estruturada)
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	20
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	20
1.2 OBJETIVOS.....	22
1.2.1 Objetivo Geral	22
1.2.1 Objetivos Específicos	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	24
2.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM BIOMASSA	26
2.2.1 Reforço com Biomassa da Açaí	28
2.3 MATRIZES TERMORRÍGIDAS.....	33
2.3.1 Resina benzoxazina	35
2.4 TRATAMENTO DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS.....	38
2.4.1 Tratamento hidrotérmico	43
2.5 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS.....	44
2.5.1 Processo de Cura	45
2.5.2 Comportamento térmico dos compósitos	47
2.5.3 Comportamento Dinâmico-Mecânico	47
3 MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 MATERIAIS	49
3.1.1 RESINA BENZOXAZINA	49
3.1.2 AÇAÍ	50

3.2 MÉTODOS.....	51
3.2.1 Obtenção da biomassa de açaí <i>in natura</i>	53
3.2.2 Modificação das fibras – Tratamento hidrotérmico.....	55
3.2.3 Obtenção dos Compósitos de Benzoxazina/Biomassa de Açaí.....	58
3.2.4 Ciclo de Cura.....	59
3.2.5 Determinação da massa específica.....	60
3.2.6 Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho – FT-IR..	61
3.2.7 Análise por termogravimetria (TGA).....	62
3.2.8 Calorimetria exploratória diferencial - DSC.....	62
3.2.9 Análise dinâmico-mecânica – DMA.....	63
3.2.10 Microscopia ótica – MO.....	65
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
4.1 BIOMASSA DE AÇAÍ.....	66
4.1.1 Massa específica.....	66
4.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....	66
4.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	68
4.1.4 Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho – FT-IR..	70
4.1.5 Microscopia ótica – MO.....	73
4.2 COMPÓSITOS DE RESINA BENZOXAZINA E BIOMASSA DE AÇAÍ.....	74
4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	74
4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....	76
4.2.3 Análise Dinâmico-Mecânico (DMA).....	78
5 CONCLUSÕES	81
6 TRABALHOS FUTUROS.....	82

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83
ANEXO 1.....	92

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Nas últimas décadas observou-se o surgimento de materiais para uso em engenharia capazes de minimizar os impactos gerados em toda a cadeia produtiva. Dentre estes, os “materiais verdes” vêm se destacando por serem materiais cujo processo produtivo e a vida útil dos mesmos são concebidos e orientados de forma a reduzir e, quando possível, evitar os impactos ambientais (COSTA, 2018; BARBOSA, 2011; MULINARI, 2009; OLIVEIRA, 2013).

Neste contexto, os compósitos têm contribuindo de forma significativa para produção destes materiais verdes, especialmente, os compósitos formados por matrizes poliméricas que são reforçados com biomassa. Historicamente, os compósitos são bem conhecidos, existindo desde a data do antigo egipto, quando usavam a palha como reforço de tijolos de barro para aumentar sua resistência. Entretanto, os compósitos poliméricos surgiram no século XX e ganharam força nas últimas décadas (HUDA; YANG,2008; OLIVEIRA, 2013; VENTURA, 2009).

De forma geral, estes compósitos de biomassa com matrizes poliméricas vêm ajudando a reduzir o uso de derivados de petróleo e diminuir a massa específica do produto final quando comparado aos polímeros puros (HUDA; YANG,2008; OLIVEIRA, 2013). Outro ponto importante é a origem destes insumos que formam a biomassa. Grande parte destes materiais são provenientes de fontes renováveis e/ou de resíduos que seriam descartados e foram reinseridos ao processo produtivo. Sendo assim, as empresas utilizam este material não apenas para baixar custos, mas como marketing, de forma a explorar um nicho de mercado onde elas são parceiras do meio ambiente (COSTA, 2018).

As leis ambientais que tratam do uso e o destino das fibras sintéticas ou naturais e das biomassas em geral, vem forçando as empresas a desenvolverem novos produtos e técnicas que permitam uma produção com menor geração de poluentes, reaproveitamento das fibras e menor tempo para degradação em aterros sanitários (BANDEIRA, 2015; MILANESE, 2012).

No tocante às biomassas, a que é proveniente da exploração dos frutos do açazeiro (palmeira *Euterpe Oleracea Mart.*) tem ganhado visibilidade como uma possível fonte de renda para as comunidades mais pobres da região norte do Brasil (SANJAY, 2016). A grande quantidade de resíduo proveniente do processo de esmagamento dos frutos e posterior filtração é subutilizada. Seu uso se restringe a produção de adubo, de energia e como carga na produção de materiais de forma a baixar o preço final da peça. Sendo a grande maioria deste resíduo destinado aos aterros sanitários. Entretanto, esta biomassa de açaí pode vir a ser usada como um reforço valioso em compósitos poliméricos (BENINI, 2011; COSTA, 2018; DONG; DAVIES 2012; LEÃO, 2008).

No caso das matrizes poliméricas, as polibenzoxazinas, que são uma classe de resinas termorrígidas que apresentam elevado desempenho e podem vir à ser as substitutas das resinas fenólicas e epóxi, vêm ganhando espaço no mercado. Ela pode ser aplicada nos mais variados campos (automobilístico, civil, esportivo, aeroespacial, entre outros). Sua absorção de umidade é baixa (<0,9%), apresentam resistência térmica (>200°C) e elétrica, tem a propriedade de ser um ótimo retardante de chama e pode ser armazenada em temperatura ambiente. Além disto, sua cura não necessita de catalizador (AGAG; TAKEICHI, 2006; CHERNYKH; LIU; ISHIDA, 2006; ISHIDA; ALLEN, 1996; NAKAMURA; ISHIDA, 2009; PEREIRA, 2011).

Dentro deste contexto, vários estudos nas áreas de produção e caracterização de compósitos poliméricos termorrígidos vêm sendo realizados para aplicações nas indústria em geral (BARBOSA, 2004; 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 açaí.

Em âmbito tecnológico nacional, este estudo pretende colaborar com o acréscimo de experiência na obtenção de compósitos que auxiliem a viabilização comercial do resíduo do açaí, dando a este material uma 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.

1.2 OBJETIVOS

Dois fatores foram motivadores para o desenvolvimento deste trabalho. O primeiro deles é a busca para redução de resíduos sólidos do processo de extração do suco da polpa do açaí de forma a aperfeiçoar e desenvolver tecnologia que aproveite este material como reforço em compósitos poliméricos. O segundo fator está na pesquisa de novos materiais a partir de uma matriz com uma resina polimérica de última geração.

Assim sendo, no presente estudo buscou-se obter e caracterizar compósitos com matriz de resina benzoxazina, reforçados com a biomassa lignocelulósica obtida a partir dos resíduos da extração da polpa do açaí, cuja proposta é detalhada nos objetivos específicos.

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo central da pesquisa consiste no desenvolvimento e caracterização de material compósito utilizando a resina benzoxazina, que é uma nova classe de resina fenólica termorrígida, e está sendo utilizada há poucas décadas, e um reforço de biomassa vegetal que é oriunda do resíduo da extração da polpa do açaí.

1.2.2 Objetivos específicos

De acordo com o proposto no objetivo geral, as seguintes etapas são propostas:

- Efetuar o tratamento nas fibras obtidas a partir do resíduo da lavagem do açaí, com o intuito de melhorar a adesão na matriz polimérica benzoxazina.
- Caracterizar as fibras vegetais *in natura* e após tratamento hidro-térmico, por meio de análises de densidade, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), termogravimétrica (TGA) e morfológicos (microscopia óptica) e físico-químicos (densidade e absorção de água).

- Caracterizar amostras da resina benzoxazina pura recebidas, por meio espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e termogravimétrica (TGA).
- Preparar compósitos de matriz benzoxazina com reforços contendo biomassa obtida a partir do resíduo da lavagem do açaí.
- Caracterização dos compósitos por meio de ensaios térmicos (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Dinâmico- Mecânica (DMA).
- Avaliação do desempenho do compósito obtido, comparando o mesmo com a resina pura e com dados encontrados na literatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma síntese com o resultado da pesquisa científica realizada na literatura envolvendo consultas a sites acadêmicos disponíveis na internet, artigos científicos, livros técnicos e periódicos está inserida neste capítulo, tendo como principal objetivo elucidar os conceitos mais importantes necessários para elaboração desta dissertação de mestrado.

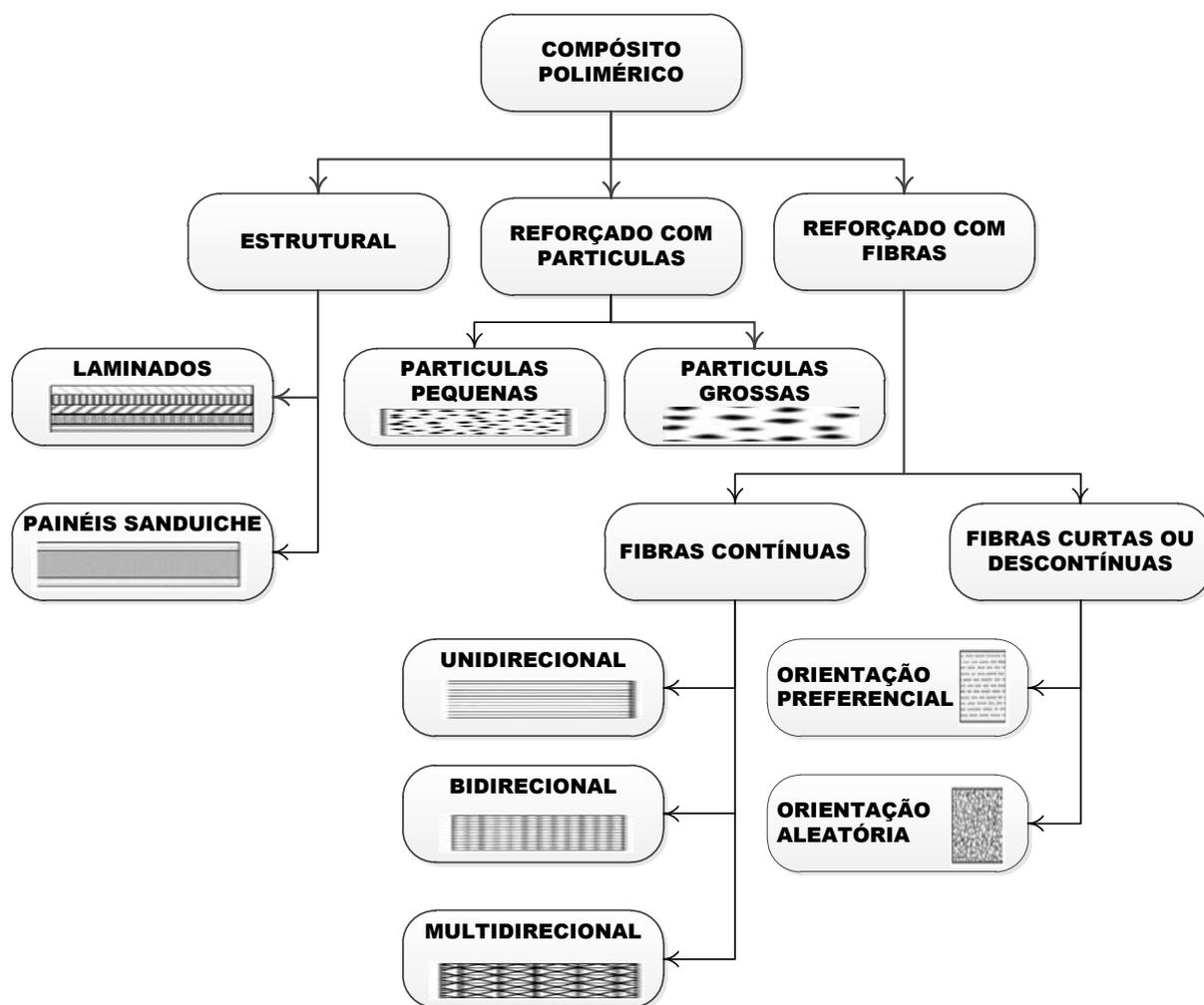
2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Com o desenvolvimento tecnológico, surgiram necessidades por novos materiais que atendessem as especificações dos produtos, sendo assim, foram feitas combinações de diferentes materiais para se obter produtos com melhores características que as partes que compunham individualmente o mesmo, tais como, melhor resistência mecânica, resistência térmica, rigidez e tenacidade. À estes materiais foi dado o nome de compósito (BARBOSA, 2016; COSTA, 2018; WIEBECK; HARADA, 2005).

A maior parte dos materiais compósitos está constituída apenas por duas fases distintas denominadas de matriz e reforço. A matriz pode ser formada por um material metálico, polimérico (termorrígido ou termoplástico) ou cerâmico, enquanto que o reforço pode ser alicerçado na forma de um material particulado, fibras (descontínuas ou contínuas) ou outro material de interesse. Em função da finalidade desejada, procuram-se propriedades mais adequadas para o material ao conjugar estes dois tipos de constituintes distintos. Assim, os materiais compósitos têm um vasto espectro de uso em áreas diversas da engenharia (BANDEIRA, 2015).

Os compósitos poliméricos podem ser classificados de acordo com a morfologia de seus constituintes e suas propriedades estão diretamente relacionadas às suas estruturas, ainda que possuam a mesma composição química. Tais compósitos podem ser divididos em estrutural, reforçados com partícula ou com fibras contínuas ou curtas (Figura 1) (KARAK, 2012; OLIVEIRA, 2018).

Figura 1. Classificação de compósitos poliméricos convencionais, segundo a disposição do reforço.



Fonte: Adaptada de KARAK, (2012).

Dentre os reforços, o particulado, também conhecido como carga, pois eram empregados nos compósitos como substituto para um dos componentes básicos com o objetivo de reduzir o custo de fabricação, vem se destacando com funções mais nobres que acrescentam alguns beneficiamentos nas propriedades físico-químicas dos produtos finais. Estas partículas podem ser de origem mineral ou vegetal (GEHLEN, 2014).

2.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM BIOMASSA

O crescente descarte inapropriado de rejeitos, é um dos principais causadores da poluição ambiental e traz consigo, além da contaminação do solo, a contaminação dos lençóis freáticos e a disseminação de doenças pela proliferação de vetores. Em resposta a este problema, novas políticas voltadas ao meio ambiente e ao combate à poluição vem sendo criadas e a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias mais avançadas vêm servindo de ferramenta para resolver este tipo de problema ambiental (SMITH; HASHEMI, 2013; TSUTSUI, 2016).

Dentre os diversos seguimentos de pesquisa, os que tratam de compósitos poliméricos que utilizam biomassa como reforço têm se destacado, pois permitem a substituição dos materiais que não são renováveis por outros totais ou parcialmente renováveis, fazendo com que materiais outrora inservíveis voltem ao ciclo de produção. Além disto, esta mistura agrega vantagens ao produto final tais como: baixa massa específica, maior dureza e abrasividade reduzida, gerando compósito com custo menor e com propriedades que atendam as especificações do mercado (FERNANDES, 2013; OLIVEIRA, 2015; QUINAYÁ, 2017).

Estes compósitos surgiram na década de 20 com a descoberta e utilização da baquelite, que é formada por uma mistura de resina fenólica com pó de madeira para fabricação de eletrodomésticos entre outros produtos. A partir daí os denominados eco-compósitos apresentaram um rápido desenvolvimento devido, especialmente, ao interesse por parte das indústrias em diminuir o custo de fabricação das peças (COSTA, 2018).

Estes eco-compósitos são formados pela mistura de biomassa de origem vegetal com matrizes termoplásticas ou termorrígidas, sendo que as primeiras têm uso majoritário. Entretanto, as resinas termorrígidas, vem ganhando espaço devido ao baixo preço, estar disponível no mercado e pelo surgimento de novos processos de moldagem mais simples, o que leva a um barateamento da peça produzida (CLEMONS, 2002; SANTOS et al, 2008).

Nas últimas décadas países tais como Estados Unidos da América, Japão e os pertencentes ao bloco Europeu apresentaram um aumento do consumo destes produtos com reforço de biomassa, com valores de até 70% em massa do total para

aplicação nos mais diversos setores industriais tais como o automobilístico, o de construção civil, moveleira, entre outros (CLEMONS, 2002; COSTA, 2018; SANTOS et al, 2008; SCHRAUWEN; PEIJS, 2002).

O Brasil esta na quinta posição em termos de extensão territorial e possui enorme variedade de biomassas de origem vegetal que apresentam diferentes propriedades físicas e químicas. Essas biomassas originadas de resíduos ou não, funcionam como cargas naturais e podem ser utilizadas como potenciais modificadores de polímeros, sejam eles termoplásticos ou termorrígidos (MARINELLI, 2008).

Dentre estas biomassas, algumas são citadas na literatura. No território nacional as biomassas nativas mais estudadas são: açaí, coco, curauá, fibra de bagaço de cana-de-açúcar, juta, sisal, rami e soja (BORGES, 2012).

Além destas, outras biomassas, das mais diversas procedências, tais como: amido, fique e hemp, kenaf, resíduos de madeira (denominados também como farinha de madeira ou pó de madeira) e trigo, casca de arroz e outros cereais, também vem sendo estudadas (MARINELLI, 2008).

O interesse em materiais lignocelulósicas tem crescido ao longo das últimas décadas como substituto das fibras sintéticas devido a seu alto desempenho mecânico, menor custo, origem renovável e baixo peso molecular. Além disto se destaca o apelo ambiental, onde as biomassas naturais de origem animal, vegetal ou mineral que podem ser utilizadas *in natura* ou após beneficiamento, são utilizadas como ferramenta de *marketing* (QUINAYÁ, 2017).

O uso de biomassas naturais em compósitos, normalmente, aumenta sua rigidez mecânica que varia em função do comprimento das fibras, da afinidade química entre as fases, do tipo de materiais, volume, orientação (caso haja) e dispersão. Além disso, a interface do reforço com a matriz é de suma importância, visto que, a compreensão de seu comportamento e suas propriedades mecânicas e/ou físicas, podem evitar fraturas, tanto de origem adesiva quanto coesiva (MARINUCCI, 2011; MULINARI, 2009; POLETTTO, 2017).

Sendo assim, a qualidade do compósito final será função, dentre outros requisitos, do comprimento, razão de aspecto e dispersão do reforço na matriz polimérica e do grau de cristalinidade do compósito (CAVALCANTI, 2006).

2.2.1 Reforço com Biomassa da Açai

O açazeiro (*Euterpe oleracea*) pode ser considerado como a palmeira de maior importância em termos econômicos, sociais e culturais da região norte do Brasil, onde se destaca o Estado do Pará como maior consumidor e produtor. Seu potencial social e econômico se baseia na exploração do fruto (Figura 2), que vem sendo feita desde a época pré-colombiana, e do seu palmito, que começou a ser consumido a partir dos anos 60, como substituto do palmito (PESSOA, 2012).

Figura 2. A palmeira de açai e seu fruto.



(a) frutos na palmeira

(b) frutos após colheita

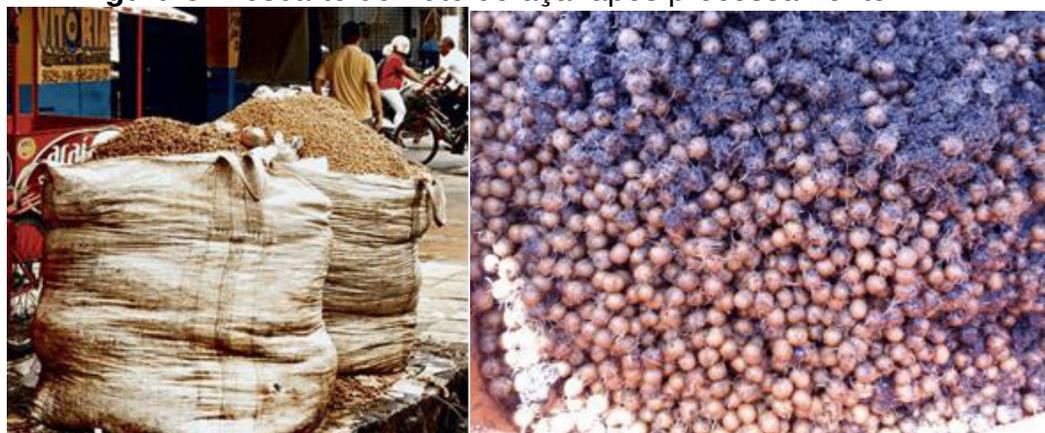
Fonte: VIEIRA, (2017).

A bebida feita do fruto do açai tem conquistado mercados em outras regiões do país e no exterior devido ao seu potencial como antioxidante, energético e pela presença de micro-nutrientes em sua composição. No mercado externo, ele vem sendo absorvido, não apenas como polpa e suco, que representam 90% da exportações, mas também, na forma de cosméticos e fármacos. Estas exportações vem crescendo, em média, 50% ao ano (dados obtidos entre 2012 e 2014), o que mostra o potencial econômico deste produto (BARBOSA, 2016).

A utilização desta palmeira é, praticamente, integral. Além da exploração do palmito, sua raiz tem uso como vermífugo, contra infecções hepáticas e para o tratamento da malária. Já o caule é usado na construção de casas e cercas e as folhas como ração animal, cobertura de casas e na produção de artesanato.

Os cachos, após a extração dos frutos e secos são utilizados como vassouras. Entretanto, o fruto após o processamento, gera uma quantidade de resíduo fibroso muito grande, que é descartado em aterros sanitários (Figura 3) (PESSOA, 2012).

Figura 3. Descarte do fruto do açaí após processamento.



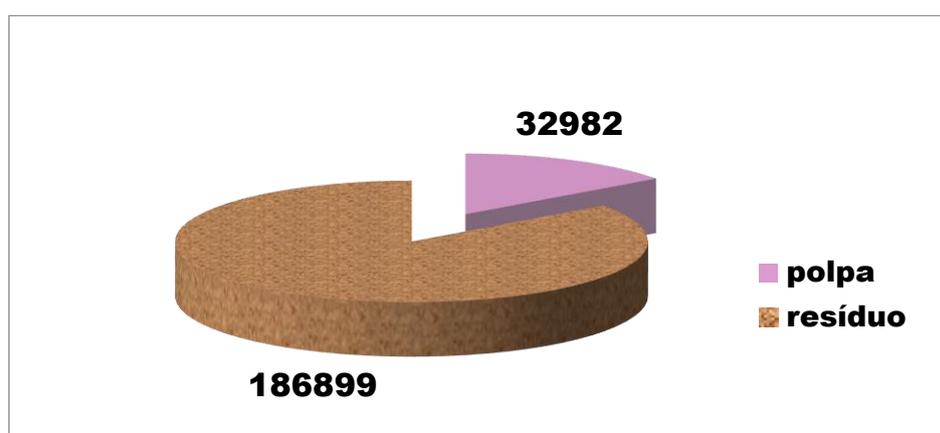
(a) sacos com resíduo

(b) resíduo após processamento

Fonte: AUTOR, (2018).

Estes resíduos agroindustriais vem aumetando de volume em consequência da demanda interna que vem crescendo e das exportação do açaí. Uma vez que aproximadamente 80% a 90% do fruto, após processamento, corresponde ao caroço e fibras, considera-se que somente a produção de 2017 que foi de 219.881 toneladas, gerou resíduos em torno de 186.899 mil toneladas (Figura 4) (BARBOSA,2016; CONAB, 2019; GEHLEN, 2014).

Figura 4. Gráfico do resíduo gerado com a extração da polpa de açaí em 2017.

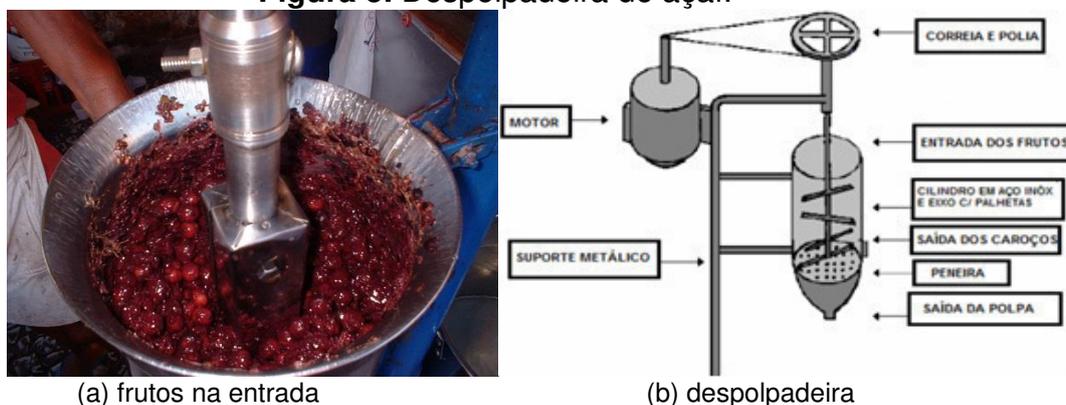


Fonte: Adaptado de CONAB, (2019).

A extração da polpa comercial do fruto, para consumo como alimento humano, é efetuada por diversas etapas, entre elas: a recepção dos frutos, a seleção manual, a lavagem em solução de hipoclorito de sódio, a aspensão com água filtrada, a

maceração, o despulpamento que pode ser feito manualmente ou com a utilização de equipamentos mecânicos (despulpadeira) (Figuras 5a e 5b) e o refino (BARBOSA, 2016).

Figura 5. Despulpadeira de açaí.



(a) frutos na entrada

(b) despulpadeira

Fonte: (a) YOKATA, (2004); (b) GEHLEN, (2014).

O maquinário é composto por um motor elétrico, com um sistema de redução por correias e polias, que giram em um mesmo eixo com palhetas em uma das extremidades. Esse sistema opera dentro de um tambor cilíndrico de aço inox no qual os frutos são batidos. Por forças gravitacionais a mistura é arrastada para o fundo do cilindro que apresenta formato cônico e possui uma peneira de 0,6 mm na qual passa somente a polpa. A borra e os caroços são liberados pela abertura lateral do cilindro após o motor ser desligado. Todo este processo envolve a adição de água em quantidades variadas, que depende da quantidade do produto que se quer obter e uma graduação da viscosidade (GEHLEN, 2014).

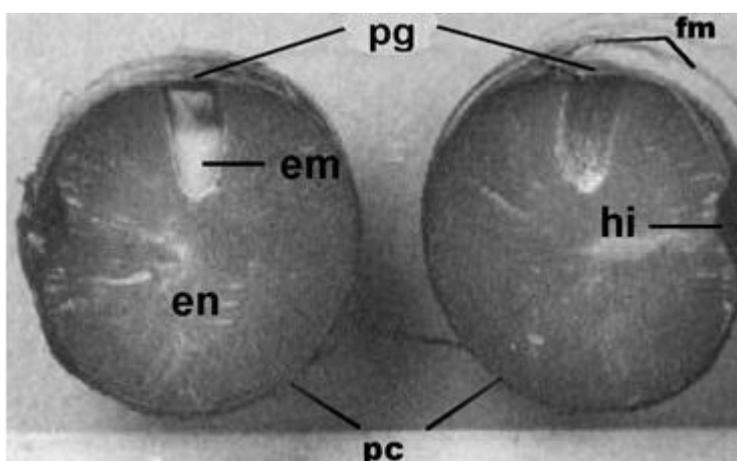
Sendo assim, o resíduo gerado no processo de despulpamento é composto, basicamente, por caroços e camadas mais grossas da polpa do açaí que ficaram retidas na peneira (Figura 6 e 7). Apesar deste material lignocelulósicos ter potencial de aproveitamento, seus resíduos, muitas vezes, são dispostos de maneira ilícita no meio ambiente, tornando-se poluentes, especialmente, quando descarregados às margens de mananciais visto que reduzem as taxas de oxigênio dissolvido na água e promovem o processo de eutrofização (BARBOSA, 2016; PESSOA, 2012).

Figura 6. Subprodutos do despolpamento do açai.



Fonte: GEHLEN, (2014).

Figura 7. Corte transversal do caroço do açai.



Legenda:

- em** - embrião;
- en** - endosperma;
- fm** - fibras mesocárpicas;
- hi** - hilo;
- pc** - pericarpo;
- pg** - poro germinativo;

Fonte: Adaptada de AGUIAR; MENDONÇA, (2003).

Pesquisas conduzidas pelo USDA – *United States Department of Agriculture* em seu Laboratório de Produtos, sobre compósitos baseados em fibras/biomassas lignocelulósicas, mostram que a maioria dos tipos concebíveis de fibras/biomassas provenientes da agroindústria podem ter o uso contemplado na engenharia. Na América do norte o consumo anual de agro-fibras na manufatura de chapas de madeira compensada, chapas aglomeradas e chapas MDF (*Medium Density Fiberboard*), é algo em torno de 700 mil metros cúbicos por ano. Não só na América do Norte, mas em todo o mundo há trabalhos de pesquisa para o desenvolvimento de tecnologias apropriadas para compósitos reforçados com fibras naturais (LIMA, 2011).

Entretanto estudos direcionados às fibras de açai em compósitos ainda são escassos, se limitando à algumas pesquisas tais como a realizada para desenvolvimento de compósitos poliméricos com resina bicomponente à base de óleo

de mamona reforçados com partículas de caroço do açaí para mitigação de efeitos térmicos em habitações nas regiões quentes, onde se demonstrou que painéis com partículas de granulometria grossa da biomassa de açaí, apresentam maior refletividade da radiação térmica incidente, o que potencializa o conforto térmico de ambientes internos com forros eco-alternativos (DOS SANTOS, 2013).

Além disso, esta biomassa está sendo usada na construção civil e pode ser empregada para fibrocimentos baseados em fibras vegetais para fabricação de telhas, placas (ou painéis de vedação), pisos intertravados, concretos e pré-moldados de cimento Portland de modo a proporcionando um melhor comportamento mecânico e reduzir o custo da peça, uma vez que o valor das fibras incorrer somente do seu beneficiamento, que pode ser manual (GEHLEN, 2014).

Outras pesquisas em andamento, para uso dos resíduos da agro indústria do açaí, estão relacionadas ao seu uso como fonte alternativa de energia, como fertilizante e na indústria alimentícia. Deste modo, a biomassa vegetal que é sustentável, apresenta-se como fontes de energia superior as tradicionalmente utilizadas, o que torna o reaproveitamento dos resíduos do açaí uma alternativa economicamente viável em oposição ao descarte das sementes após a extração da polpa (FREITAS, 2010).

Impactos ambientais gerados pela agroindústria, fornecem a setores, tais como da construção civil, possibilidade de produção de novos materiais que são considerados mais ecológicos, contribui para a mitigação do desmatamento da floresta amazônica, substitui uma parte do consumo de madeira por meio do reaproveitamento de materiais que servem como indicadores de sustentabilidade nas edificações (DOS SANTOS, 2013).

Outro fator relevante é o comportamento térmico deste material que é compatível com aplicações na indústria de materiais e automobilística, assim como as fibras de coco e sisal que já vem sendo empregadas. Deste modo, geram-se perspectivas para o emprego deste insumo no desenvolvimento de novos materiais (GEHLEN, 2014).

2.3 MATRIZES TERMORRÍGIDAS

A matriz polimérica tem como funções primordial estabilizar a estrutura do compósito, transmitir as tensões externas para o reforço e servir como elo para este. Outra característica importante da matriz é a de proteger o reforço contra danos superficiais decorrentes da exposição ao tempo ou abrasão mecânica. Neste caso, a matriz fornece um acabamento superficial de qualidade ao material, dando-lhe resistência química e impermeabilidade (CALLISTER, 2016).

Com base no tipo e no comportamento frente à temperatura, os polímeros usado como matriz, nos compósitos, podem ser classificados em termoplásticos ou termorrígidos. Os termoplásticos mudam de estado sob efeito de temperaturas ditas elevadas (135 °C a 250 °C), e voltam a endurecer quando resfriados. Tal variação de estado pode ocorrer várias vezes, mas as suas propriedades nem sempre são mantidas durante este processo. Já os termorrígidos costumam apresentar-se em forma de líquido, quando em temperatura abaixo de 50 °C, fato que torna mais vantajoso seu processamento. Estes materiais depois de aquecido e posteriormente resfriado não permitem novas fusões (ANDRADE, 2015).

Uma matriz termorrígida é mais utilizada em compósitos poliméricos avançados devido a sua vida útil ser longa e por sua alta resistência química, em função das suas propriedades térmicas e físicas, bem como por seu processo e estrutura de fabricação. Sendo assim, sua utilização se abrange as mais variados aplicações e nichos de mercado. Entretanto, é a aplicação final que irá determinar a seleção da matriz polimérica (CALLISTER, 2016).

A utilização destes materiais termorrígidos, termofixos ou termoendurecíveis ganharam destaque com o desenvolvimento de novos processos que tratavam das reações de reticulação de borrachas naturais que tiveram início em 1839, nos Estados Unidos, e na Inglaterra, onde Goodyear e Hancock, respectivamente, descobriram o processo de vulcanização da borracha natural (QUINAYÁ, 2017).

No entanto, apenas em 1909 é que Leo Baekeland criou e patenteou o processo de cura por meio de ativação térmica e pressão e o processo de moldagem de resinas do tipo fenol-formaldeído (baquelite). Isto permitiu a fabricação de peças comercialmente viáveis, dando início a indústria de termofixos (ODIAN, 2004).

No início do anos de 1940 foram fabricados, em larga escala, pela primeira vez, poliésteres insaturados, sob a forma de compósitos de fibra de vidro, visando o uso na indústria naval e finalmente, em 1947 os polímeros epóxi passaram a ser introduzidos comercialmente (QUINAYÁ, 2017).

Um fato importante a ser evidenciado é que as propriedades mecânicas e elásticas das resinas termorrígidas, incluindo uma maior estabilidade dimensional, resistência à fluência mais alta, maior resistência aos solventes, menor escoamento sob tensão e, em geral, um menor coeficiente de expansão térmica são superiores aos das resinas termoplásticas. Por outro lado, ao contrário dos termoplásticos que, por definição podem ser fundidos e usualmente reutilizados, os termorrígidos não são viável para reciclagem via processos tradicionais (COWIE, 2007).

Além disto, as resinas termoplásticas possuem elevado peso molecular e alta viscosidade, enquanto que as resinas termorrígidas são curadas a partir de precursores que apresentam um baixo peso molecular e pouca viscosidade, assim, permitindo que concentrações mais elevadas de fibras ou cargas sejam incorporadas em matrizes de materiais compósitos, conseguindo-se uma boa molhabilidade das fibras e dispersão das cargas (QUINAYÁ, 2017).

No mercado, existem uma série de resinas termorrígidas disponíveis para utilização como matrizes em compósitos. Dentre estas as principais estão descritas na Tabela 1 seguir.

Tabela 1. Resinas termorrígidas importantes e seu campo de aplicação.

Resina	Precusores	Aplicações
Epóxi	Epicloridrina (ECH) e bisfenóis	Compósitos para a indústria automotiva, construção naval e aplicações aeroespaciais, engenharia de adesivos, tintas e revestimento de superfície, laminados elétricos.
Fenólica	Fenol e formaldeído	Compósitos para eletrodomésticos, automóveis, construção de aeronaves e acessórios, indústria elétrica e de iluminação, adesivos para madeira, compósitos de moldagem, ligantes de fundição, moldes laminados.
Poliéster não saturado	Ácidos dicarboxílicos, dióis e diluentes reativos	Compósitos para equipamentos mecânicos e construção de edifícios, indústrias elétricas e de iluminação, revestimentos de superfície
Vinil-éster	Resina epóxi e ácido acrílico ou metacrílico	Compósitos para equipamentos mecânicos e construção de edifícios, construção naval, indústrias elétricas
Poliuretano (PU)	Diisocianato e oligômero funcionalizado com hidroxila (poliol)	Revestimentos, adesivos, materiais encapsulantes, cimentos resistentes a ácidos, espumas, adesivos.
Poliimidas Furano	Diaminas e dianidrido Álcool furfúrico	Revestimentos e compósitos para aplicações de alta temperatura Compósitos, processamento de materiais refratários, compósitos de moldagem, rodas de moagem, cimentos resistentes a ácidos

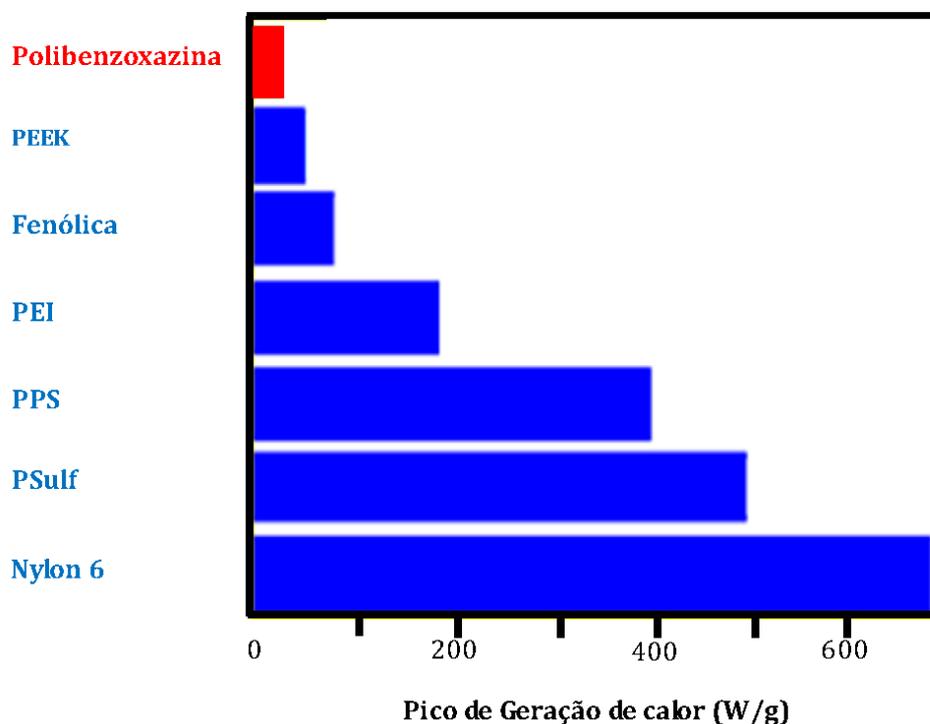
Fonte: RATNA, (2009).

2.3.1 Resina benzoxazina

As resinas benzoxazinas são consideradas resinas de “nova geração”. Seu processo de síntese teve início em 1944 quando Cope e Holly, juntamente com seu grupo de pesquisa sintetizaram vários tipos de resinas benzoxazinas e naftoxazinas para uso em tratamentos oncológicos (BANDEIRA, 2015).

Entretanto, apenas na última década é que seu uso foi ampliado para fabricação de materiais aeroespaciais devidos as suas propriedades únicas que superam as das resinas epóxi e fenólicas (BANDEIRA, 2015; PEREIRA, 2011).

Sua elevada estabilidade dimensional, somada a uma resistência termica à degradação superior à 200°C, boas propriedades elétricas, temperatura de transição vítrea elevada, serem resistentes à chama e possuir baixa absorção de umidade (inferior a 0,9%) fazem deste material um polímero de alto desempenho (Figura 8) (Tabela 2). Além disto sua cura não necessita de catalisadores para ocorrer e o processo não gera subprodutos, sendo armazenadas à temperatura ambiente (PEREIRA, 2011).

Figura 8. Energia liberada em W/g durante a queima das resinas.

Fonte: BANDEIRA, (2015).

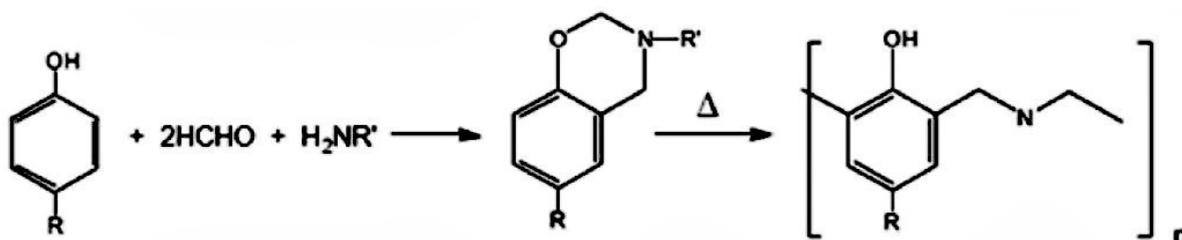
Tabela 2. Propriedades físicas e mecânicas da resina benzoxazina e outros polímeros de alto desempenho.

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

Fonte: BANDEIRA, (2015); PEREIRA, (2011).

A maioria destas resinas apresentam processos de sínteses fáceis e baratos, com matérias primas largamente ofertadas no mercado e se baseiam na mistura de formaldeído, derivado fenólico e uma amina primária (Figura 9) (PEREIRA, 2011; SHEN et al., 1999; WANG et al, 2002).

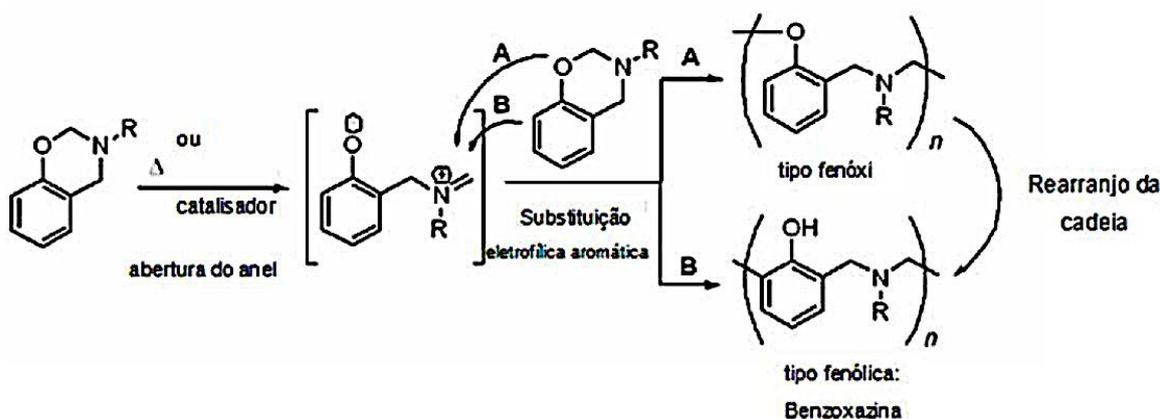
Figura 9. Mecanismo de síntese da resina benzoxazina.



Fonte: BANDEIRA, (2015).

O processo de cura das resinas benzoxazinas, que apresentam em sua estrutura anéis oxazinas combinados com anéis aromáticos como grupos funcionais reativos, ocorre pela abertura dos anéis de oxazina devido a polimerização catiônica que se dá por meio de um cátion imínio (imina protonada) e um intermediário poliéter que rapidamente sofre rearranjo na cadeia principal, resultam no polímero final do tipo fenólico (Figura 10) (PEREIRA, 2011; SCHÖNFELD, et al., 2009).

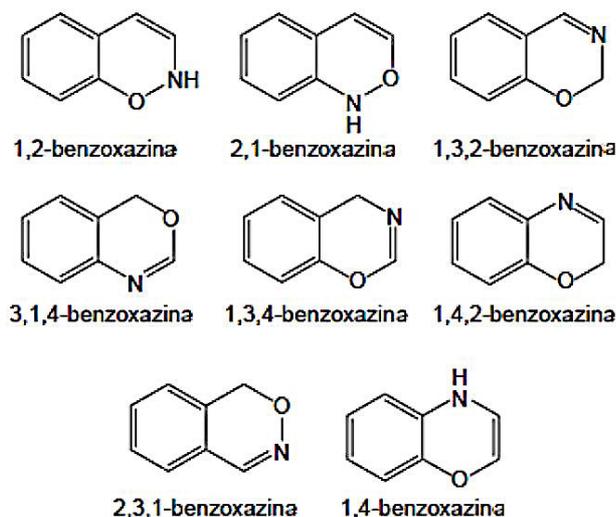
Figura 10. Mecanismo de cura da resina benzoxazina.



Fonte: PEREIRA, (2011).

A presença de radicais (R) dos mais variados tipos (Figura 10), possibilita a fabricação de resinas benzoxazinas com diversos comportamentos mecânicos e térmicos, o que amplia seu campo de atuação que pode variar desde o aeroespacial até o de construção civil. Além disso, as características do produto resultante da reação são modificadas pela posição dos heteroátomos (oxigênio e nitrogênio) presentes no anel heterocíclico e hexatômico oxazina que está ligado a um anel benzênico, com grupos funcionais reativos (Figura 11) (BANDEIRA, 2015; PEREIRA, 2011; SCHÖNFELD, et al., 2009).

Figura 11. Oito principais isômeros da resina benzoxazina.



Fonte: BANDEIRA, (2015).

Apesar dos vários pontos positivos, existem três grandes problemas que, podem resultar em restrições para a aplicação das resinas benzoxazina, sendo:

- 1) A temperatura de cura destas resinas é elevada (aproximadamente 200°C, podendo chegar a 250 °C);
- 2) Os polímeros apresentam massa molecular baixa, o que os torna frágeis;
- 3) Os monômeros difíceis de processar visto que, geralmente, estão na forma de pó (TAKEICHI; AGAG, 2006).

Para melhorar as propriedades mecânicas e a processabilidade das resinas benzoxazina, estão sendo desenvolvidas diversas estratégias, incluindo a fabricação de blendas poliméricas e/ou incorporadas de cargas na matriz (BANDEIRA, 2015).

2.4 TRATAMENTO DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

A interface entre a matriz e o reforço promove a compatibilização dos materiais e é responsável pela sua união para formação da estrutura do compósito polimérico e, conseqüentemente, a transferência de esforços mecânicos por meio do carregamento da matriz para o reforço (COSTA, 2018; MARINUCCI 2011).

Estas propriedades são inerentes de cada combinação de matriz e reforço e influenciam diretamente as características finais do compósito. No entanto, alguns fatores podem melhorar a união destas duas partes. Dentre esses fatores se destacam a adesividade e a molhabilidade que ocorre na região de interface (MULINARI, 2009).

A adesividade depende diretamente da área de contato entre os componentes. Uma boa interface entre a fibra e a matriz pode dar aos elementos do reforço uma maior eficiência no tocante ao carregamento, de forma que o compósito suporte as cargas de cisalhamento e de tração numa possível aplicação sem oferecer falhas que comprometam sua microestrutura (COSTA, 2018; MARINUCCI 2011; OLIVEIRA, 2018).

Já a molhabilidade das superfícies que estão em contato, dependem da energia superficial entre as áreas. Logo, há uma interdependência entre estes fatores, considerando que, se não houver suficiente área para contato entre os componentes poderá não haver uma boa adesividade entre as fases (MULINARI, 2009).

No caso de não ocorrer uma ancoragem adequada entre a matriz e o reforço, as falhas neste processo podem ocorrer devido a (MARINUCCI 2011):

- Falha na adesão que leva a uma fratura na região interfacial fibra/matriz;
- Falha coesiva que promove uma fratura da resina em um ponto próximo a região interfacial;
- Falha coesiva que ocasiona uma fratura da fibra (reforço) próximo da região interfacial.

No caso das biomassas, outros fatores devem ser levados em conta, visto que, as interações macromoleculares entre o material lignocelulósico e a matriz dependem da sua composição química, que varia de acordo com fatores climáticos, relação C/N, composição do solo e idade da planta. Sendo assim, estas variações acabam por refletir nas propriedades mecânicas dessa biomassa, tornando difícil converter esses materiais lignocelulósicos em insumos químicos (CURY, 2017).

Devido ao que foi exposto, muitos são os tratamentos descritos na literatura que visam melhorar a aderência matriz/reforço e modificar características tais como a

hidrofilicidade e rugosidade superficial, especialmente em materiais lignocelulósicos que apresentam desvantagens, neste tópico, se comparados a materiais sintéticos, uma vez que a morfologia da parede celular, composta por estruturas microfibriladas de celulose, embebidas em uma matriz de hemicélulas e lignina, dificultam a adesão da matriz. Desta forma, pré-tratamentos que provocam a exclusão total, ou parcial da hemicelulose e da lignina e, algumas vezes, a diminuição da cristalinidade da celulose, se fazem necessários. Estas técnicas de pré-tratamento podem ser divididas em três categoriais: pré-tratamentos biológicos, físicos e químicos (BRANDÃO, 2014; COSTA, 2018; CURY, 2017; MACHADO, 2013; QUINELATO, 2016).

Vários autores vêm estudando tratamentos químicos, feitos nos reforços de origem vegetal, uma vez que estes materiais lignocelulósicos são considerados resistentes ao fracionamento e a extração dos componentes que compõem a biomassa tais como a celulose, as hemiceluloses e a lignina. Dentre estes tratamentos, os mais conhecidos são a extração alcalina, o tratamento hidrotérmico e o organosolv. Entretanto, existem outros tratamentos e uma combinação entre estes métodos (Quadro 1). Cada tratamento pode ou não ser eficaz para separar uma determinada fração do material e apresenta vantagens e desvantagens (Quadro 2) (COSTA, 2018; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; MACHADO, 2013; QUINELATO, 2016; RUZENE, 2005; SILVA, 2016).

Quadro 1. Principais métodos de tratamento de materiais lignocelulósicos.

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

Fonte: QUINELATO, (2016).

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

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

Fonte: QUINELATO, (2016).

2.4.1 Tratamento hidrotérmico

Dentre os tratamentos mostrados no Quadro 1 do item 2.4, o hidrotérmico é um dos mais interessantes em termos ambientais visto que não causa impactos ao meio ambiente pois não necessita de catalizadores e é capaz de hidrolisar a hemicelulose e seccionar a lignina em partes menores. Além disto seu custo é baixo e não precisa de reatores realizar o processo. Entretanto, tanto a quantidade de água quanto a de energia requerida neste processo são elevadas (MACHADO, 2013).

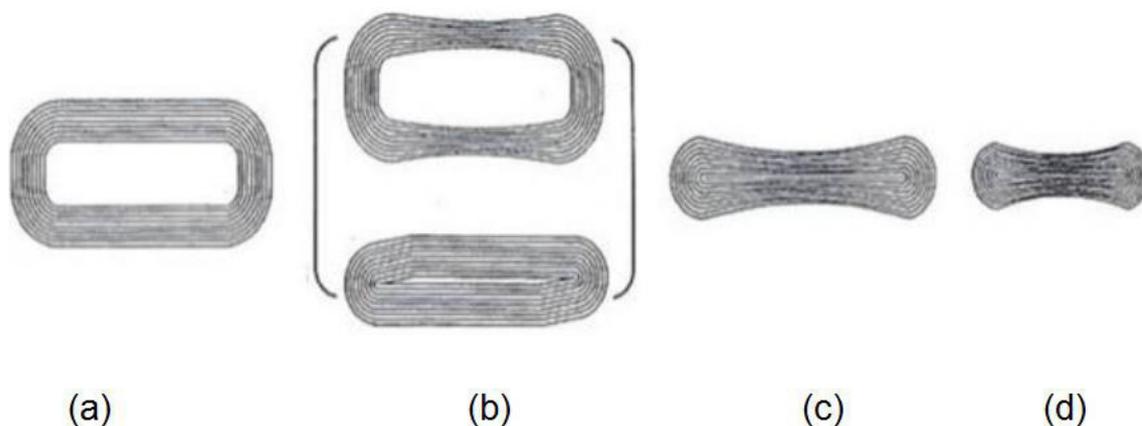
A hidrólise da hemicelulose ocorre através de um processo de catalise por grupos acetis presentes na biomassa que separam a mesma, praticamente pura, em solução, o que elimina a necessidade de tratamentos posteriores no resíduo líquido (COSTA, 2018; QUINAYÁ,2017).

Este tratamento leva a alterações estruturais irreversíveis nas fibras lignocelulósicas como consequência do ciclo de hidratação, aquecimento e remoção de água. Além disto, proporciona a formação de regiões pseudocristalinas na estrutura da parede celular das fibras vegetais decorrentes da histerese, acarretando redução do diâmetro médio, menor flexibilidade, menor capacidade de hidratação e maior estabilidade dimensional da fibra. Assim, a água quente atua como um agente que hidrolisa as hemiceluloses, liberando açúcares e ácidos e dissolvendo quase toda hemicelulose e certa quantidade de lignina (COSTA, 2018; MACHADO, 2013).

Quando sujeitas a ciclos de umedecimento e secagem, as fibras celulósicas diminuem sua capacidade de retenção de água devido a formação de ligações de hidrogênio nas cadeias de celulose (Figura 12). Neste processo irreversível, observa-se, inicialmente, a fibra molhada (etapa (a)), antes do processo de secagem. Na sequência ocorre a drenagem da água que começa a promover alterações morfológicas nas paredes celulares (etapa (b)). Em consequência disto, as lamelas se aproximam devido às forças capilares que podem levar o lúmen a entrar em colapso. Durante todo processo de secagem, o encolhimento entre lamelas continua (estágio (c)). No final estágio (d), a remoção de água ocorre na parede fina da fibra. O encolhimento ocorrido no estágio (d) é considerado irreversível. Para evitar a formação de inibidores, o pH deve ser mantido entre 4 e 7 durante todo o pré-tratamento, pois nesta faixa os açúcares hemicelulósicos são retidos na forma oligomérica e a formação de monômeros é minimizada, havendo, então, menor

degradação de produtos. O colapso da parede de fibra apresenta um efeito mais significativo após a secagem (COSTA, 2018; MACHADO, 2013; QUINAYÁ, 2017).

Figura 12. Figura esquemática da contração da secção transversal de uma fibra durante o processo hidrotérmico.



Fonte: QUINAYÁ, (2017).

2.5 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS

O ato de impregnar um determinado reforço com uma matriz para fabricação de compósitos podem ser feitos por uma série de processamentos tais como pultrusão, laminação, filamento *winding*, *braiding*, moldagem, entre outros e seu objetivo final é o de obter um componente sólido, com dimensões definidas para uso direto sem necessidade de desbastes ou com uma usinagem mínima (BRANDÃO, 2015; COSTA, 2018; OLIVEIRA, 2015; PARDINI; NETO, 2006).

O processo para obtenção dos compósitos é escolhido de acordo com o tipo de matéria-prima e matriz utilizada. Além disto leva-se em consideração o tamanho e geometria da peça, a geometria do produto final e a microestrutura desejada. Estes processamentos podem ser manuais ou mecânicos e realizados em moldes abertos ou fechados e são classificados de acordo com a matriz utilizada (polímero, cerâmica e metal) ou pelo tipo de processo utilizado para obtenção de compósito que são processamento via fase gasosa, líquida ou partículas sólidas (BRANDÃO, 2015; COSTA, 2018; OLIVEIRA, 2015; PARDINI; NETO, 2006).

No caso de compósitos poliméricos reforçados com material particulado as partes passam por uma mistura entre a biomassa e a matriz que posteriormente sofre um processo de conformação. Este processo de mistura é responsável por difundir o material particulado homogeneamente na matriz e a técnica de moldagem, que vai depender do tipo de polímero (termoplásticos ou termorrígidos), dará as características finais da peça (COSTA, 2018; LOPES; SANTOS; MONTEIRO, 2007).

Os termoplásticos, em geral, para sofrerem o processo de conformação, sofrem um aquecimento próximo ou acima da sua temperatura de fusão. Nesta temperatura eles estão no estado líquido ou borrachoso, o que facilita a inserção deles no molde (LOPES; SANTOS; MONTEIRO, 2007).

Já os materiais termorrígidos, após aquecidos, sofrem reticulações, e não pode ser remoldado, o que restringe as técnicas que podem ser aplicadas. Dentre estas técnicas, as mais utilizadas são *Hand lay up*, RTM (Moldagem por Transferência de Resina), *Spray up*, autoclave, a fabricação em processo contínuo de manufatura de pré-impregnados e a moldagem a quente (BRANDÃO, 2015).

No caso do processamento de compósitos poliméricos reforçados com biomassas de origem vegetal algumas condições específicas devem ser verificadas. Um fator importante a ser considerado é que estas biomassas têm uma estrutura essencialmente hidrofílica incompatível com matrizes hidrofóbicas, o que poderá ocasionar aglutinação das fibras que prejudicarão as propriedades do compósito. Adicionalmente, acima de 160°C e na presença de oxigênio, estes materiais podem sofrer termo-oxidação levando ao escurecimento do compósito final (BENINI, 2011).

Sendo assim, o uso destas biomassas vegetais, para obtenção de compósitos poliméricos, exigem condições de processamento bem específicas, uma vez que durante o processo, os materiais estão expostos a variações de temperatura, a exposição ao oxigênio e esforços mecânicos (MULINARI, 2009).

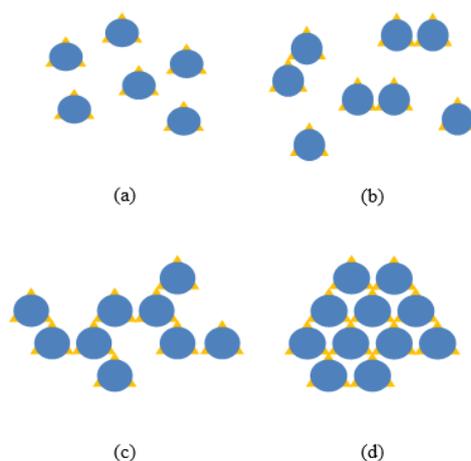
2.5.1 Processo de Cura

O processo de cura visa a formar ligações cruzadas durante o processo de polimerização dos materiais termorrígidos e pode ser dividido em quatro estágios distintos. Sendo que o primeiro estágio se caracteriza pela formação de oligômeros e se deve ao aumento da temperatura ou do tempo de exposição da resina. Com o

tempo, estes oligômeros que estavam dispersos vão se unindo, aumentando a massa molar do sistema e formando cadeias lineares que crescem e se ramificam, formando ligações cruzadas que representam entre 11 e 50% das ligações totais (Figura 13) (ARTMANN, 2008; BANDEIRA, 2015; CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2018; FERRARI, 2005).

Estas ligações cruzadas covalentes causam restrições dos movimentos rotacionais e translacionais entre as cadeias, sendo necessário uma grande energia para rompê-las. Desta forma, estes materiais, quando aquecidos, se degradam (BANDEIRA, 2015; COSTA, 2018; FERRARI, 2005).

Figura 13. 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: COSTA, (2018).

Além das etapas descritas, durante o processo de cura, ocorre a gelificação que corresponde a uma transição estrutural do pré-polímero reativo e dá origem a uma estrutura tridimensional e a vitrificação que afeta a viscosidade e a cinética de reação do processo devido a passagem do material que estava no estado líquido para um estado borrachoso (COSTA, 2018; ENNS; GILLHAM, 1983; FERRARI, 2005; HALLEY; MACKAY, 1996; LEE; GILLHAM, 2003; LEE; NEVILLE, 1967).

2.5.2 Comportamento térmico dos compósitos

O comportamento térmico dos compósitos poliméricos, bem com a quantidade de reforço são parâmetros muito importantes pois influenciam as características finais do produto, especialmente, quando este reforço é composto de biomassa, visto que a matriz e o reforço apresentam, na maioria das vezes, temperaturas de degradação diferentes (OLIVEIRA, 2013; OLIVEIRA, 2018; MULINARI, 2009; BRANDÃO, 2015).

Desta forma, as análises térmicas determinam os limites de utilização, em termos de temperatura, especialmente no caso das biomassas, pois o compósito sofre, durante sua vida útil, exposição ao calor que acelera o processo de degradação e interfere na estabilidade do material (COSTA, 2018).

Sendo assim, para que estas análises sejam consideradas, o teste deve avaliar as propriedades físicas do material que foi medido sob um programa controlado de temperatura e cujo resultado será expresso em função da temperatura (COSTA, 2018).

Dentre estas técnicas, as mais difundidas são a Análise Termogravimétrica (TGA) que monitora a variação da massa de uma determinada substância, sob um programa e atmosfera controlados, em função da temperatura e/ou tempo e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) que avalia a variação de energia de uma amostra em função do tempo e/ou da temperatura com atmosfera e taxas controladas (BANDEIRA, 2011; MULINARI, 2009, OLIVEIRA, 2013).

2.5.3 Comportamento Dinâmico-Mecânico

A Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) é uma técnica de grande precisão para medir as propriedades viscoelásticas dos materiais. Ela consiste, basicamente, na aplicação de uma deformação senoidal a uma amostra e a medição da força resultante transmitida por esta, em função da temperatura e/ou tempo de exposição sob uma determinada atmosfera (BANDEIRA, 2015).

Estas avaliações se baseiam no comportamento Hookiano das amostras, onde um material perfeitamente elástico acompanha a lei de Hooke, pois sofre uma deformação proporcional à tensão aplicada, no comportamento Newtoniano onde

materiais viscosos ideais obedecem à lei de Newton que determina que a tensão e a taxa de cisalhamento estão relacionadas pela variável viscosidade ou num comportamento intermediário, onde a maioria dos materiais apresentam características elásticas e viscosas, sendo chamados de viscoelásticos (BANDEIRA, 2015; BOTELHO et al., 2005; CASSU; FELISBERTI, 2005; MAZUR, 2010).

Com os dados obtidos é possível obter o módulo elástico (E'), o módulo viscoso (E'') e do módulo de amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de uma amostra quando a mesma está sujeita a uma solicitação dinâmica. O DMA é comumente utilizado para determinação da Temperatura de Transição Vítrea (T_g). No entanto, esta técnica pode fornecer dados referentes a transições secundárias que ocorrem devido as relaxações de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica (BANDEIRA, 2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta etapa da dissertação de mestrado foi desenvolvida com objetivo de avaliar e compreender melhor o comportamento físico-químico e a cura do compósito estudado. Assim sendo, aqui estão apresentados os materiais utilizados e a metodologia experimental envolvida no trabalho, incluindo os ensaios realizados para análise do material.

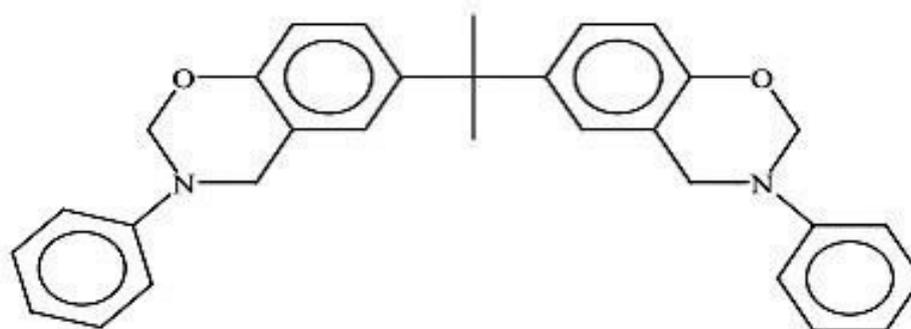
3.1 MATERIAIS

3.1.1 RESINA BENZOXAZINA

A matriz utilizada para o desenvolvimento deste trabalho foi a resina benzoxazina XU 35610 (Figura 14) que é comercialmente disponibilizada e fabricada pela Huntsman Advanced Materials – China Ltd.. Sendo a mesma, gentilmente, doada pela Profa. Dra. Michelle Leali Costa lotada na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Campus de Guaratinguetá.

Esta resina termorrígida possui em sua fórmula radicais (R) diversificados, da mesma forma que o posicionamento dos heteroátomos (OH) modifica as características do produto resultante da reação. Assim possibilitando que sejam feitas co-reações ou homopolimerizações com resinas fenólicas ou epóxis para obtenção de materiais com características específicas.

Figura 14. Estrutura química da resina benzoxazina XU 35610.



Fonte: HUNTSMAN CORPORATION, (ANEXO 1, 2014).

Além disto, ela apresenta boa solubilidade em solventes comuns tais como acetona, durante a cura não libera voláteis, apresenta T_m (ponto de amolecimento) entre 58 e 70°C, viscosidade entre 200 e 600 cp a 125°C, tempo de gel a 200°C entre 160 e 450 s e uma coloração amarela (Tabela 3) (HUNTSMAN CORPORATION, 2014).

Tabela 3. Dados da resina benzoxazina.

Referência e fabricante da benzoxazina	XU 35610 – Huntsman (China)
Aparência visual	amarelada
Viscosidade a 125 °C, cp	200-600
Tempo em gel a 200 °C, seg.	160-450
Ponto de fusão em °C	58 - 70
Solubilidade na metil etil cetona (MEK)	Acima de 75% em todo o conteúdo
Módulo de flexão MPa	5,342
Resistência à flexão MPa	138
Alongamento até ruptura %	2.3
Módulo de resistência a tração MPa	5,143
Resistência à tração MPa	57
Teste de Dureza K1c, MPa√m / G1c, J/m ²	0.74 / 114
Temperatura de transição vítrea DSC, °C	161
Absorção de água fervendo em 48 h, %	0.7
Temperatura de “onset” °C	351

Fonte: HUNTSMAN CORPORATION, (2014).

3.1.2 AÇAÍ

A biomassa utilizada na confecção dos compósitos foi obtida a partir do resíduo da moagem do açaí, após processamento para extração do suco, e foi coletada nas ruas de Belém/PA, conforme mostrado na Figura 15 a seguir.

Figura 15. Descarte de resíduos do açaí nas ruas de Belém/PA.

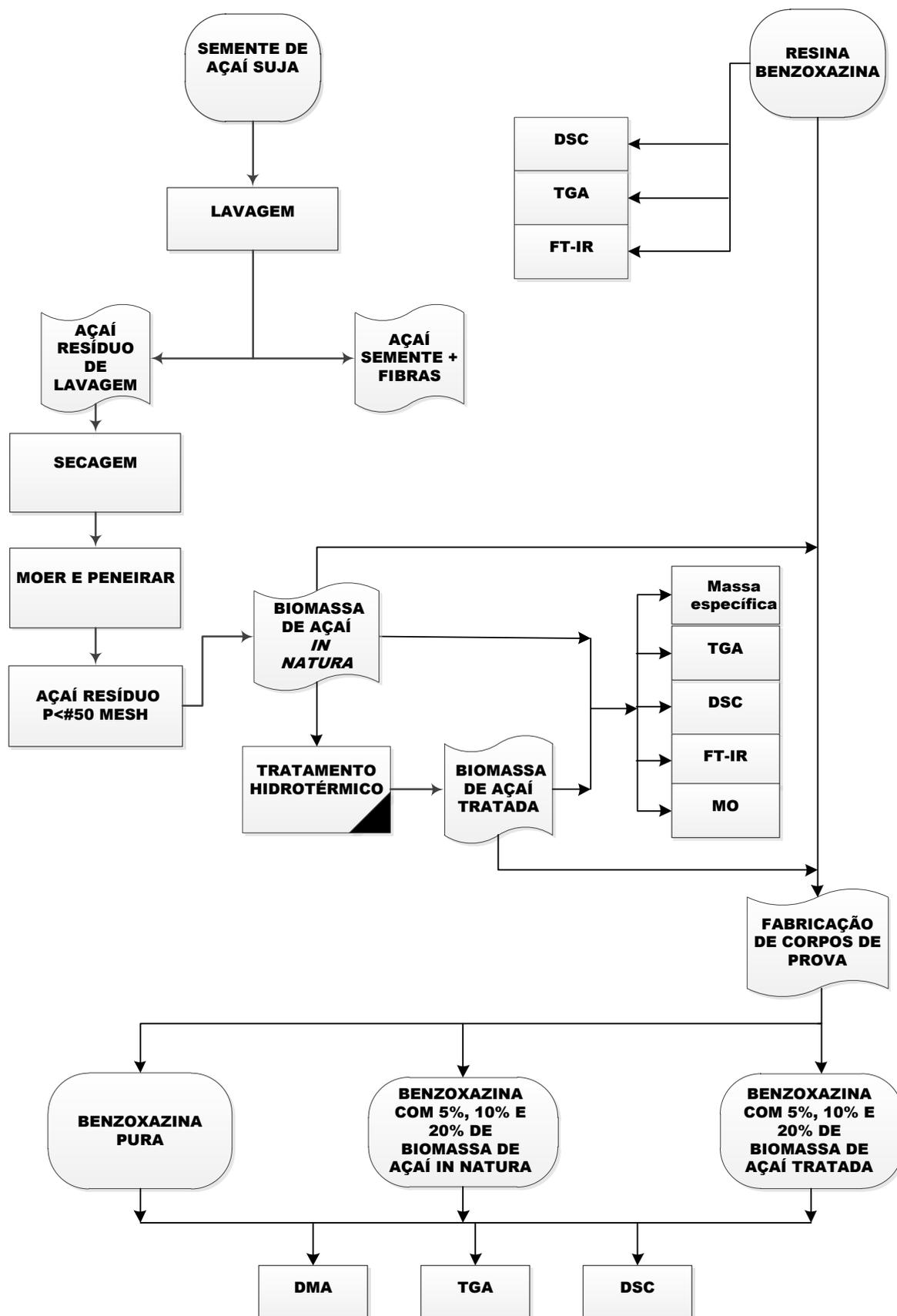


Fonte: AUTOR, (2018).

3.2 MÉTODOS

A metodologia adotada para a preparação dos compósitos e dos corpos de prova da resina de benzoxazina pura e de benzoxazina com 5%, 10% e 20% de biomassa proveniente do resíduo de açaí foram representados através do fluxograma mostrado na Figura 16 a seguir.

Figura 16. Fluxograma para a elaboração do projeto de trabalho.



Fonte: AUTOR, (2019).

3.2.1 Obtenção da biomassa de açaí *in natura*

O resíduo da moagem do açaí foi lavado em água corrente para eliminação dos restos da polpa, que ainda se encontravam presas aos caroços e fibras, e para separação do pericarpo e outros resíduos, da semente de açaí com as fibras (Figura 17).

Para este processo de separação, foram utilizadas peneiras com tela de inox e aberturas ABNT de 4,75 mm (ASTM 4 Mesh) e 75 μ m (ASTM 200 Mesh).

Durante o processo, uma determinada quantidade de amostra foi colocada sobre a peneira de 200 Mesh que estava acoplada, na parte inferior, a peneira com abertura menor (4 Mesh). Desta forma, os jatos de água carreavam o material particulado da primeira peneira (200 Mesh) para a segunda (4 Mesh) onde os mesmos ficavam retidos e a polpa, solúvel em água, era eliminada. Os caroços e as fibras mesocárpicas ficavam retidos na primeira peneira, o que permitia uma separação grosseira das partes como mostrado na Figura 17 (a) e (b).

Posteriormente, o resíduo particulado e o caroço com as fibras foram colocados em bandejas de aço inox para secagem e cozimento em estufa-incubadora (modelo BOD 411D da Nova Ética Ltda.), localizada no laboratório 04 do prédio 12 de Caracterização de Materiais do UniFOA a temperatura de 60°C por 72 horas (Figura 17 (c)).

Figura 17. Resíduo de açaí: a) processo de lavagem; b) material passante pela primeira peneira; c) processo de secagem.



Fonte: AUTOR, (2019).

Após seco, o resíduo foi processado 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) e peneirado para separação em dois lotes. O primeiro lote com granulometria superior a 50 Mesh e o segundo, usado neste trabalho, com granulometria inferior a 50 Mesh (Figura 18).

Figura 18. Resíduo de lavagem do açaí peneirado com granulometria inferior a 50 Mesh.



Fonte: AUTOR, (2018).

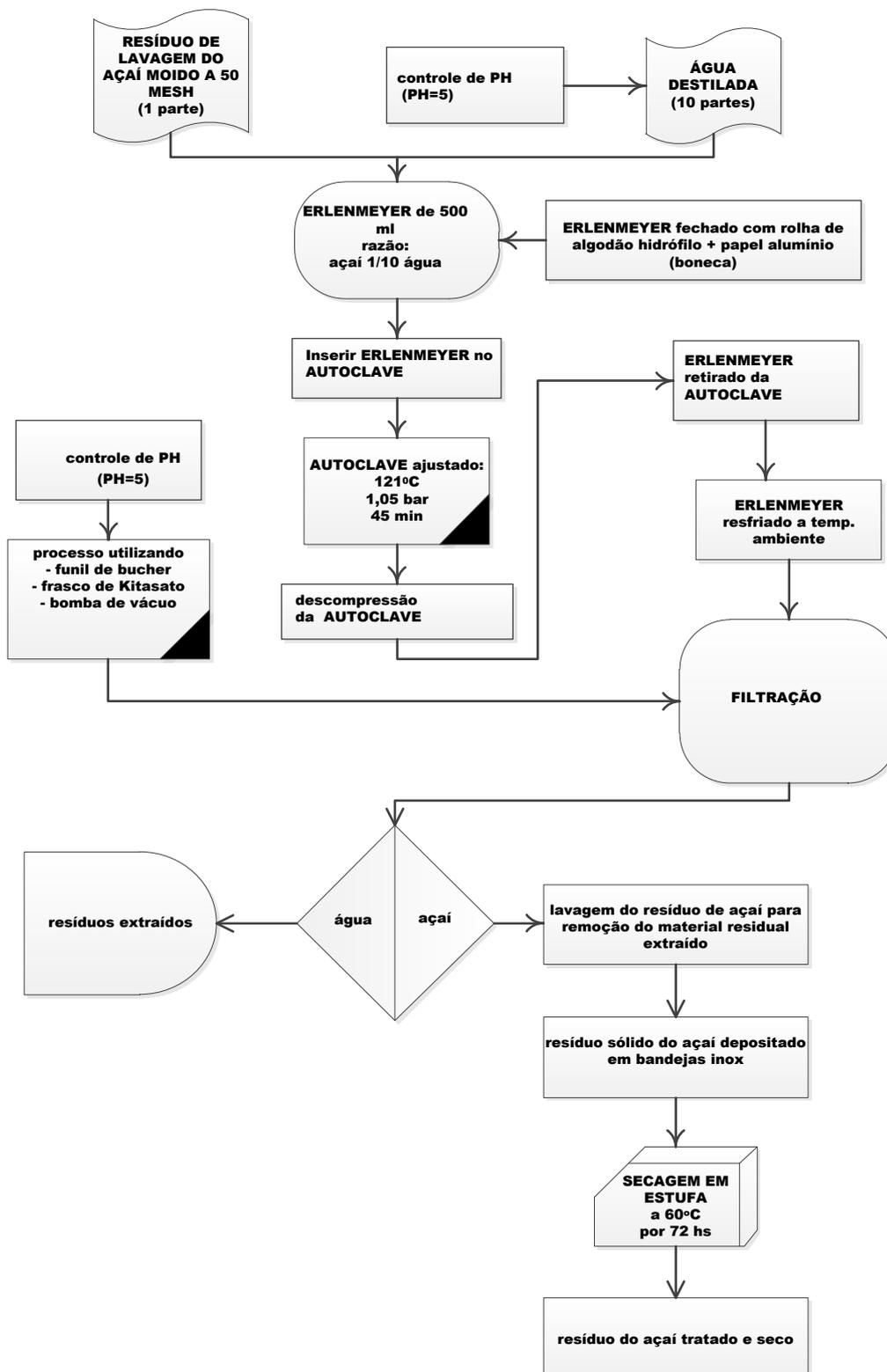
3.2.2 Modificação das fibras – Tratamento hidrotérmico

Foi realizado o tratamento hidrotérmico no resíduo de lavagem do açaí passante em peneira de 50 Mesh para remoção parcial de lignocelulósicos e extrativos de baixa massa molar e seccionamento da lignina com o objetivo de aumentar a compatibilidade e melhorar a adesão a matrizes poliméricas.

O método utilizado para a modificação superficial da biomassa envolve a umidificação com água destilada e aquecimento do material a temperatura na faixa de 120°C, promovendo uma hidrólise parcial da fração hemicelulósica e um aumento dos poros do material. Este tratamento pode provocar reações entre os produtos secundários oriundos da fração hemicelulósica e o complexo lignina-celulose, com a conseqüente formação de pseudolignina e redução do teor de celulose disponível. Pois, no tratamento hidrotérmico ocorre uma hidrólise ácida da celulose autocatalisada pelos grupos acetil oriundos da hidrólise das hemiceluloses (WASTOWSKI, 2018).

Desta forma, amostras do resíduo da lavagem do açaí (garnulometrai inferior a 50 Mesh) foram transferidas para um frasco erlenmeyer de 500 mL para serem tratadas com água destilada, na proporção, em massa, de 1 de fibras para 10 de água. O sistema foi, então, fechado com uma “boneca” que consiste de uma rolha feita de algodão hidrófilo recoberto com gaze e amarrado com barbante. Esta “boneca” é então enrolada em papel alumínio e inserida na boca do *erlenmeyer* para evitar evaporação ou projeção de material (Figura 19).

Figura 19. Esquema para modificação da biomassa.



Fonte: AUTOR, (2018).

O conjunto foi levado para o Laboratório de Biotecnologia do Centro de Ciências da Saúde do UniFOA, e inserido na autoclave vertical da marca Phoenix, modelo AV, à temperatura de 121°C por 45 minutos, a uma pressão de 1,05 bar.

Após a descompressão da autoclave, o erlenmeyer foi retirado da mesma, e resfriado à temperatura ambiente. Em seguida, a fração sólida é separada da fração líquida por filtração em papel de filtro quantitativo, sendo recomendado como substituto do filtro o tecido *jeans*, com auxílio de bomba de vácuo (Figura 20).

Figura 20. Processo de separação das partes sólida/líquida após tratamento hidrotérmico.



Fonte: AUTOR, (2018).

O resíduo de açaí foi submetido a lavagens com água destilada, para retirada do extrativo residual, depositado em bandejas de aço inoxidável e transferido para uma estufa a 60°C.

As amostras, então, foram secas em estufa-incubadora (modelo BOD 411D da Nova Ética Ltda.), localizada no laboratório 04 do prédio 12 de Caracterização de Materiais do UniFOA a 60°C durante 72 horas e armazenadas.

3.2.3 Obtenção dos Compósitos de Benzoxazina/Biomassa de Açaí

Os compósitos foram obtidos pela mistura mecânica da resina benzoxazina XU 35610 com a biomassa de açaí passante em peneira de 50 Mesh, seca em estufa (100°C por 12 h) e resfriada em dessecador.

Foram produzidos corpos de prova da resina pura e com 5%, 10% e 20% m/m de biomassa *in natura* e tratadas com benzoxazina usando-se a equação (1) para cálculo das massas de resina/biomassa a serem utilizadas.

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

Onde:

m_f = Massa, em gramas, da biomassa;

m_r = Massa, em gramas, da resina;

ρ_f = Massa específica da biomassa em gramas por centímetro cúbico;

ρ_r = Massa específica da resina em gramas por centímetro cúbico;

f = Percentual de biomassa que se quer utilizar.

O material resultante foi, então, vertido em moldes de silicone (Figura 21) e curado de acordo com as condições especificadas no item 3.2.3.

Figura 21. Processo de fabricação dos corpos de prova com moldes de silicone.



Fonte: COSTA, (2018).

3.2.4 Ciclo de Cura

O ciclo de cura proposto para os compósitos fabricados, bem como para a resina benzoxazina XU 35610, se baseou nos resultados das análises de DSC e nas informações fornecidas pelo *datasheet* do fabricante (Anexo 1) da resina.

Desta forma, o ciclo adotado compreende as seguintes etapas:

- 1) Aquecimento de 25°C a 40°C a 2°C.min⁻¹;
- 2) Isoterma de 3 dias a 40°C;
- 3) Aquecimento de 40°C a 60°C a 2°C.min⁻¹;
- 4) Isoterma de 6 dias a 60°C;
- 5) Aquecimento de 60°C a 80°C a 2°C.min⁻¹;
- 6) Isoterma de 2 dias a 80°C;
- 7) Aquecimento de 80°C a 100°C a 2°C.min⁻¹;
- 8) Isoterma de 3 dias a 100°C;
- 9) Aquecimento de 100°C a 110°C a 2°C.min⁻¹;
- 10) Isoterma de 5 h a 110°C;
- 11) Aquecimento de 110°C a 120°C a 2°C.min⁻¹;
- 12) Isoterma de 18 h a 120°C;
- 13) Aquecimento de 120°C a 150°C a 2°C.min⁻¹;
- 14) Isoterma de 1 dias a 150°C;
- 15) Resfriamento, em estufa, até a temperatura ambiente;
- 16) Pós cura de 1 h a 170°C.
- 17) Pós cura de 7 h a 190°C.

As amostras foram aquecidas a temperaturas abaixo de 100°C para desgaseificação dos solventes em uma estufa marca BINDER, modelo ED 56 com temperatura máxima de 300°C.

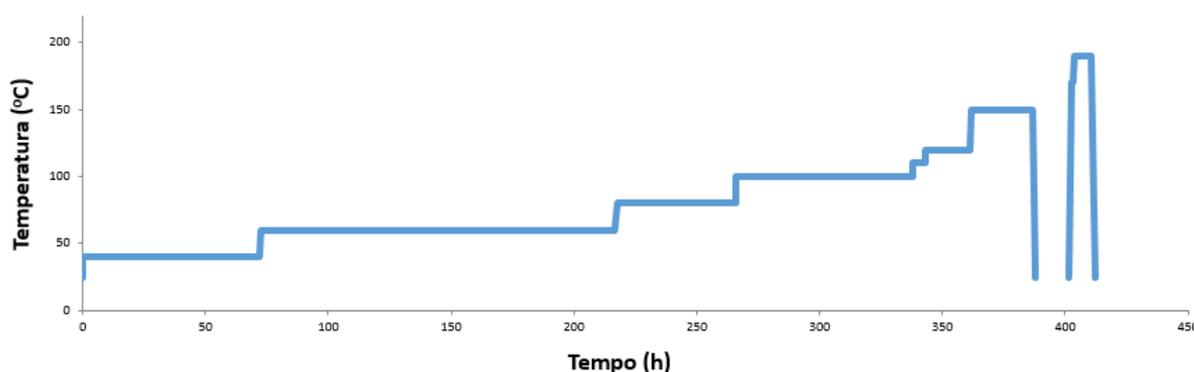
Na sequência, a temperatura foi elevada e isotermas foram feitas visando à formação dos oligômeros e a reticulação do sistema com formação de ligações cruzadas.

Os corpos de provas, então, foram resfriados no interior da estufa e o percentual de cura foi avaliado usando-se o DSC para verificar se os mesmos estavam acima de 95%.

Para alcançar o índice de cura desejado, as amostras sofreram uma pós-cura a temperatura de 170°C com posterior isoterma de 60 min e a 190°C por 7h para completar a reação de cura e a consolidação do compósito (Figura 22).

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

Figura 22. Gráfico do ciclo de cura utilizado.



Fonte: Adaptado de HUNTSMAN, (2014).

3.2.5 Determinação da massa específica

Tendo como base a norma ISO 1183-1:2019 - Método de determinação de densidade através de picnômetro líquido, foram feitas as determinações da massa específica do resíduo de lavagem do açai *in natura* e após tratamento hidrotérmico com o objetivo de auxiliar nos cálculos de biomassa a ser acrescida aos compósitos, bem como, verificar se houve extração de materiais de baixa massa molar (hemiceluloses e extrativos) durante o tratamento.

Os ensaios, em triplicatas, foram realizados pesando-se, inicialmente, os picnômetros vazios e secos em estufa a 100°C por 24 h e a biomassa.

Na sequência, as amostras, foram cobertas com um líquido de imersão, o qual, para este ensaio, foi o hexano PA (C₅H₁₄), com densidade padrão de 0,657 g.cm⁻³ até o total preenchimento do frasco e o conjunto foi pesado. Além disto, o picnômetro apenas com o líquido de imersão foi medido.

De posse dos valores, para os cálculos de massa específica (ρ_a), utilizou-se a Equação 2:

$$\rho_a = \frac{m_a \cdot \rho_i}{m_{iv} - m_{ia}} \quad (2)$$

Onde:

m_a = Massa, em gramas, da amostra;

ρ_i = Densidade do líquido de imersão, em gramas por centímetro cúbico.

m_{iv} = Massa, em gramas, do líquido de imersão necessário para encher o picnômetro vazio;

m_{ia} = Massa, em gramas, do líquido de imersão necessário para encher o picnômetro que contém a amostra.

3.2.6 Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho – FT-IR

Foram realizados, na resina benzoxazina e na biomassa, bem como no material extraído durante o tratamento hidrotérmico ensaios de FT-IR (Espectrofotometria na região do Infravermelho com Transformada de Fourier) com intuito de caracterizar as suas composições.

Tal técnica consiste na absorção da luz, na faixa do infravermelho, que faz com que um átomo ou um conjunto de átomos, pertencentes a uma estrutura molecular, vibrem de forma a possibilitar a caracterização dos grupos funcionais ou até da substância. Estes ensaios apresentam maior aplicabilidade em compostos orgânicos, visto que geram bandas estreitas, facilitando, desta forma, a caracterização dos produtos. Já em compostos inorgânicos formam-se bandas largas que se sobrepõem, dificultando a caracterização do material (BANDEIRA, 2015).

Estes ensaios foram feitos utilizando-se a técnica 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 cm^{-1} . O ganho utilizado foi de 1, a resolução de 4 cm^{-1} e foram feitas 20 varreduras com velocidade de 0,2 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ e torque de 100 N em um espectrofotômetro FT-IR modelo *Spectrum One* da PerkinElmer Ltda localizado no Laboratório de Instrumentação da Divisão de Química (AQI/IAE) do Instituto de Aeronáutica e Espaço.

3.2.7 Análise por termogravimetria (TGA)

Os resíduos de lavagem do açai “in natura” e tratados, além da resina e os compósitos preparados foram analisadas em um TGA 7 da PerkinElmer Ltda, disponível em Laboratório de Caracterização dos Materiais da UFRJ campus do Fundão.

O ensaio utilizou uma massa aproximada de 10 mg; taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, fluxo de nitrogênio de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em uma faixa de temperatura que vai de 30 $^{\circ}\text{C}$ a 950 $^{\circ}\text{C}$ e foram feitos em panelinhas de platina.

Esses ensaios visavam medir a variação da massa da amostra, em função do tempo e da temperatura e com isto, determinar a temperatura de degradação do material e conseqüentemente a temperatura máxima de uso.

3.2.8 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

As análises por calorimetria exploratória diferencial da resina e compósitos, sob condições dinâmicas, foram realizadas com o intuito de determinar as temperaturas de cura, o percentual de cura residual, as temperaturas de fusão e cristalização e a temperatura de transição vítrea (T_g) do material estudado.

Esta técnica mede a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência, em função da temperatura ou tempo, quando ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Basicamente, é medida a ocorrência de reações endotérmicas e exotérmicas pela variação de energia entre a amostra e a referência, ambos detectados por termômetros de resistência de platina alojados abaixo das painéis ou cápsulas que contêm as substâncias sob análise (BANDEIRA, 2015).

Os ensaios foram realizados, sob condições dinâmicas, em um DSC da marca TA Modelo Q-20 e no DSC Pyris modelo 8000 da PerkinElmer, disponíveis no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP - Guaratinguetá.

O equipamento foi ajustado e calibrado de acordo com as especificações do fabricante e os ensaios foram baseadas na norma ASTM D3418-15, gerando o seguinte programa:

- a) Faixa de aquecimento de 30°C a 220°C;
- b) Taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹;
- c) Isoterma de 2 min a 220°C;
- d) Faixa de resfriamento de 220°C a 30°C.
- e) Taxa de resfriamento de 50°C.min⁻¹;
- f) Isoterma de 2 min a 30°C;
- g) Faixa de aquecimento de 30°C a 220°C;
- h) Taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹;

Para as análise de cura, feitas no primeiro aquecimento, e tg, realizadas no segundo aquecimento, foram pesados aproximadamente 10 mg da amostra que foi condicionada em painéis de alumínio devidamente lacradas (painéis para voláteis) e o fluxo gasoso de nitrogênio para purga da amostra foi de 40 mL.min⁻¹ e 20 mL.min⁻¹ respectivamente para os ensaios realizados no equipamento da TA e da PerkinElmer.

3.2.9 Análise dinâmico-mecânica – DMA

Em uma análise dinâmico-mecânica, de modo geral, se aplicar uma força ou deformação mecânica oscilatória, senoidal, de baixa amplitude a um líquido viscoso ou sólido e se mede a deformação sofrida pela amostra ou a tensão resultante. Sendo assim, a resposta pode ser em função de uma variação da frequência da oscilação ou da temperatura (BANDEIRA, 2015).

Para realização destes ensaios foram confeccionados corpos de prova com dimensões de 50 mm x 10 mm x 1,5 mm (comprimento x largura x espessura) com base na norma ASTM D 4065 – 12 e os ensaios foram feitos em triplicata para garantir reprodutibilidade no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP – Guaratinguetá.

Para tanto, os testes obedeceram as seguintes condições:

- equipamento: DMA;
- Marca /modelo: SII Nanotechnology – Seiko, modelo EXSTAR DMS 6100;
- modo de deformação: Bending (ou Dual Cantilever);
- modo de medida: multifrequência;
- faixa de temperatura: 30 à 220°C;
- taxa de aquecimento: 3°C/ min;
- frequência: 1Hz;
- amplitude: 10µm;
- força: 100mN;
- atmosfera: nitrogênio;
- fluxo gasoso: 100 mL.min⁻¹.

As medidas necessárias foram feitas na posição mais próximo ao ponto onde o eixo de força e vibração faz contato com o corpo de prova. As transições vítreas do material foram avaliadas a partir da temperatura de *onset* da curva que representa o módulo de armazenamento (E'), no ponto máximo do módulo de perda (pico de E'') e do pico máximo de $\tan \delta$ (relação entre E'/E''). No entanto, utilizou-se para termos de comparação, o $\tan \delta$ que dá a relação entre os módulos viscoso e elástico do material e é mais usado para polímeros em geral.

3.2.10 Microscopia ótica – MO

A análise microscópica foi realizada no Laboratório de Processamento de Imagens da UNESP - Guaratinguetá, utilizando-se um microscópio óptico de luz transmitida da Zeiss, modelo Axioskop 40 com lentes CP Plan – ACHROMAT 5x e razão de espectro de 0,12 para observar a distribuição da biomassa na matriz e avaliar a microestrutura das amostras.

As imagens com 50x de aumento foram adquiridas pelo *software* AxioVision LE v. 4.8.2.0 e as imagens geradas foram tratadas com o auxílio da técnica de reconstrução por extensão de foco utilizando o *software* NIH Image J.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 BIOMASSA DE AÇAÍ

4.1.1 Massa específica

Os valores, apesar de próximos, estatisticamente apresentam diferenças significativas a um nível de confiabilidade de 90%. Desta forma, são um indicativo de que o material durante o tratamento hidrotérmico, sofreu extração dos componentes lignocelulósicos. Isto fica claro nos dados apresentados na Tabela 4 onde a massa específica do açaí *in natura* ($\rho=1,1121 \text{ g.cm}^{-3}$) é maior que o do açaí após o tratamento ($\rho=0,9946 \text{ g.cm}^{-3}$) (COSTA, 2018; YOUSSEFIAN; RAHBAR, 2015).

Tabela 4. Densidade da biomassa.

Amostras	Massa específica da amostra <i>in natura</i> (g.cm^{-3})	Massa específica da amostra tratada (g.cm^{-3})
1	1,1077	0,9911
2	1,0596	0,9402
3	1,1689	1,0524
Média	1,1121	0,9946
Desvio Padrão	0,0548	0,0562
CV(%) *	4,93	5,65

* CV – Coeficiente de Variação
Fonte: AUTOR, (2019).

4.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA, tanto da biomassa de açaí tratada, quanto a *in natura* (Figuras 23 e 24) apresentam quatro indicações de perda de massa (1,2,3 e 4).

Na comparação dos dados obtidos nos testes com os encontrados na literatura, foi possível determinar que a primeira perda (1) que apresenta *onset* de aproximadamente 100°C, refere-se a perda de umidade. No caso das amostras *in natura*, a perda foi de 8,3%, enquanto que a amostra tratada apresentou uma umidade

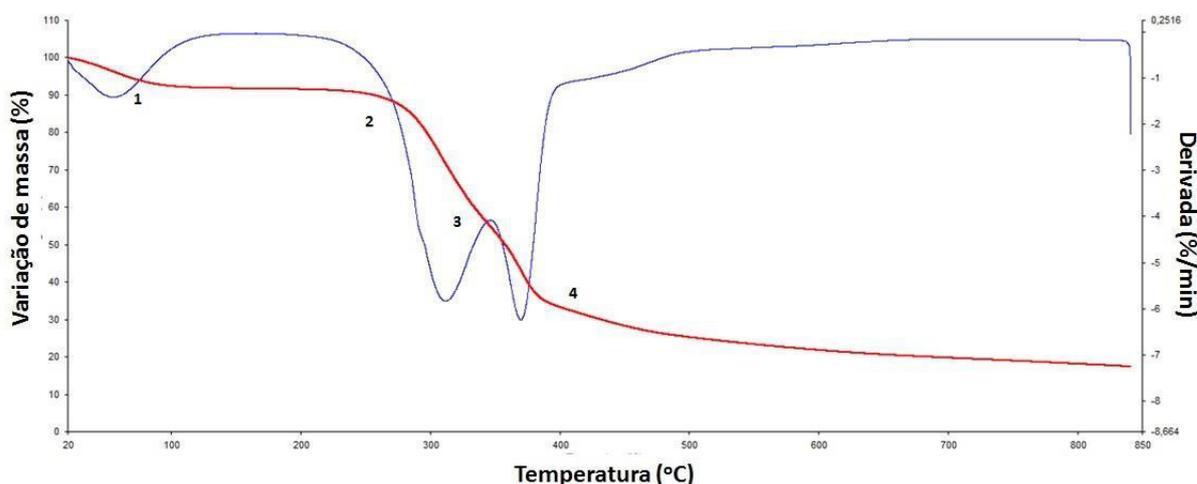
de 6,4% possivelmente devido à extração parcial dos componentes mais higroscópicos presentes nos materiais lignocelulósicos que são as hemicelulose e as β -celuloses.

A segunda indicação de perda de massa (2) apresentou uma variação de 32,1% para as amostras *in natura* e de 24,6% para as amostras tratadas entre as temperaturas de 173°C e 335°C. Além disto a temperatura de *onset* foi de 278,1°C e 294,8°C respectivamente. Estas variações somadas aos dados de picnometria líquida, são dados que confirmam a extração parcial da hemicelulose e da β -celulose (COSTA, 2018; OLIVEIRA et al., 2014).

A terceira perda de massa (3) se deve a degradação da celulose. Esta alteração se apresenta pouco definida, como um “ombro”, devido as temperaturas deste material apresentarem degradação apenas um pouco acima da hemicelulose e da β -celulose, em aproximadamente 350°C.

Após o final da última perda (4), em temperaturas acima de 420°C, observa-se que a linha de base não se estabiliza devido à degradação da lignina contida no material (COSTA, 2018; OLIVEIRA et al., 2014).

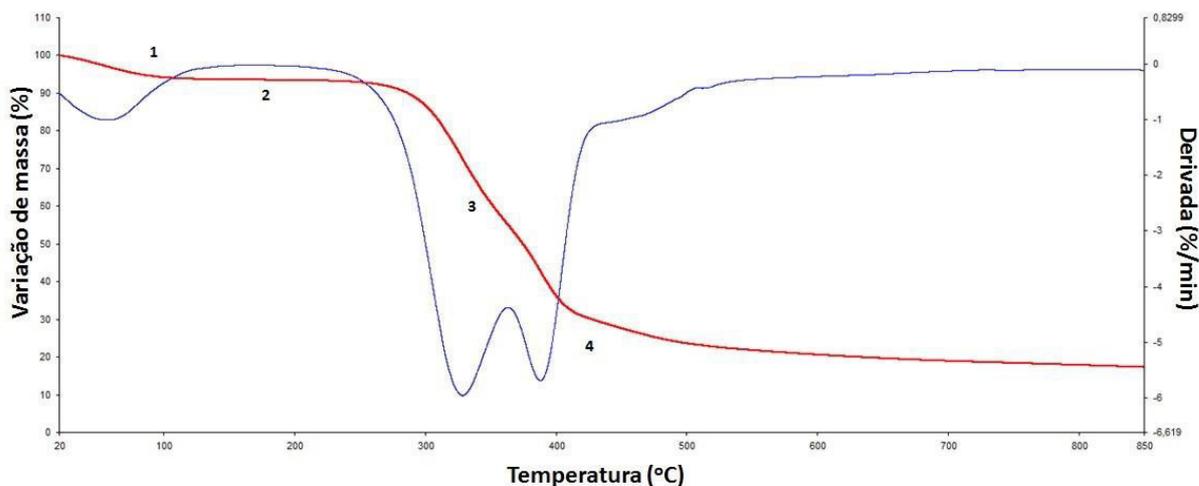
Figura 23. Curvas de TGA e DTG da biomassa de açai *in natura*.



Fonte: AUTOR, (2019).

A degradação de ambas as biomassas ocorre em temperaturas acima de (~200°C), o que permite sua utilização com a resina benzoxazina para fabricação do compósito que apresenta temperatura de cura máxima em torno deste mesmo valor (Anexo 1).

Figura 24. Curvas de TGA e DTG da biomassa de açaí tratada.



Fonte: AUTOR, (2019).

4.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esperava-se obter, neste ensaio, dois eventos térmicos. O primeiro deveria ocorrer em torno de 60°C e corresponderia à transição vítrea da lignina. O segundo ocorreria em torno de 130°C e corresponderia a fusão parcial de partículas cristalinas da lignina (COSTA, 2018; DICK, 2014; BANDEIRA, 2015; MARTIN; MATTOSO, 2000; OLIVEIRA et al., 2014).

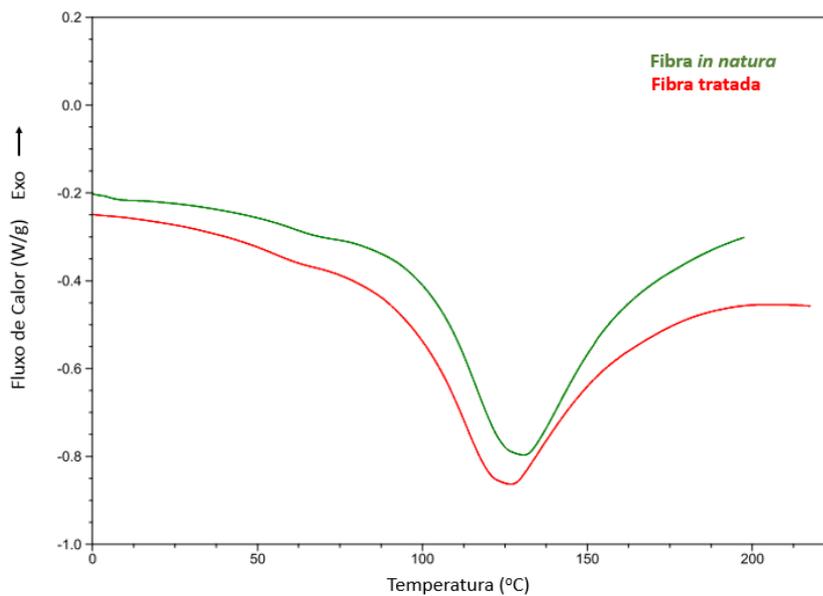
Entretanto, as curvas obtidas entre 0 a 220°C, no DSC, para o primeiro aquecimento, mostraram um pico endotérmico, que teve a temperatura de *onset*, pico e *endset* em 55,7°C, 96,1°C e 139,1 °C, respectivamente, para a biomassa *in natura* e 55,5°C, 96,20°C e 140,8°C para a biomassa tratada (Figura 25).

Este pico é característico de mudança de estado físico da água e pode estar encobrindo os efeitos térmicos que se deseja observa. Além disto, demonstra que, apesar do tempo de secagem do material em estufa, a estrutura sempre contém umidade em seu interior.

Já o segundo aquecimento das amostras tratadas (Figura 27) ou *in natura* (Figura 26), não mostram nenhum evento. Isto pode estar relacionado à pequena

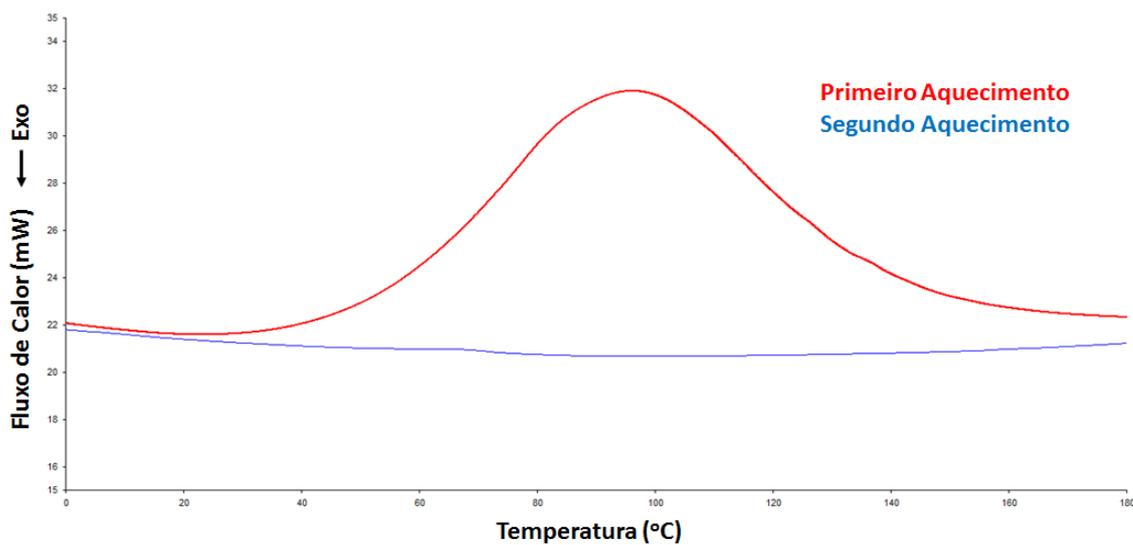
quantidade de lignina presente, o que evidencia a modificação da lignina, mas torna, este teste, inconclusivo para o objetivo deste trabalho.

Figura 25. Curvas de DSC da biomassa de açaí tratada e *in natura*.



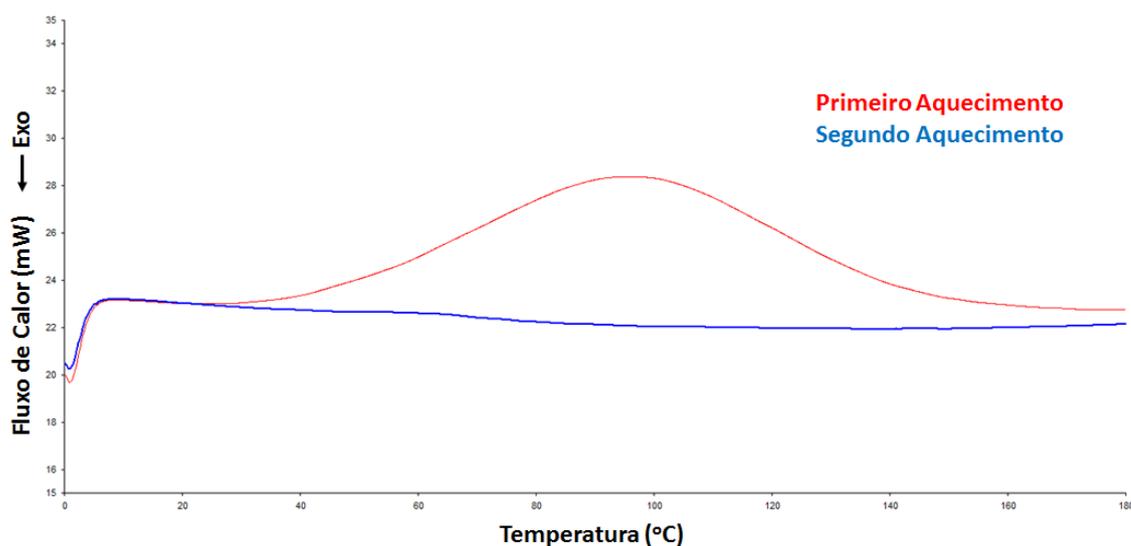
Fonte: AUTOR, (2018).

Figura 26. Curvas de DSC da biomassa de açaí *in natura*.



Fonte: AUTOR, (2018).

Figura 27. Curvas de DSC da biomassa de açaí tratada.



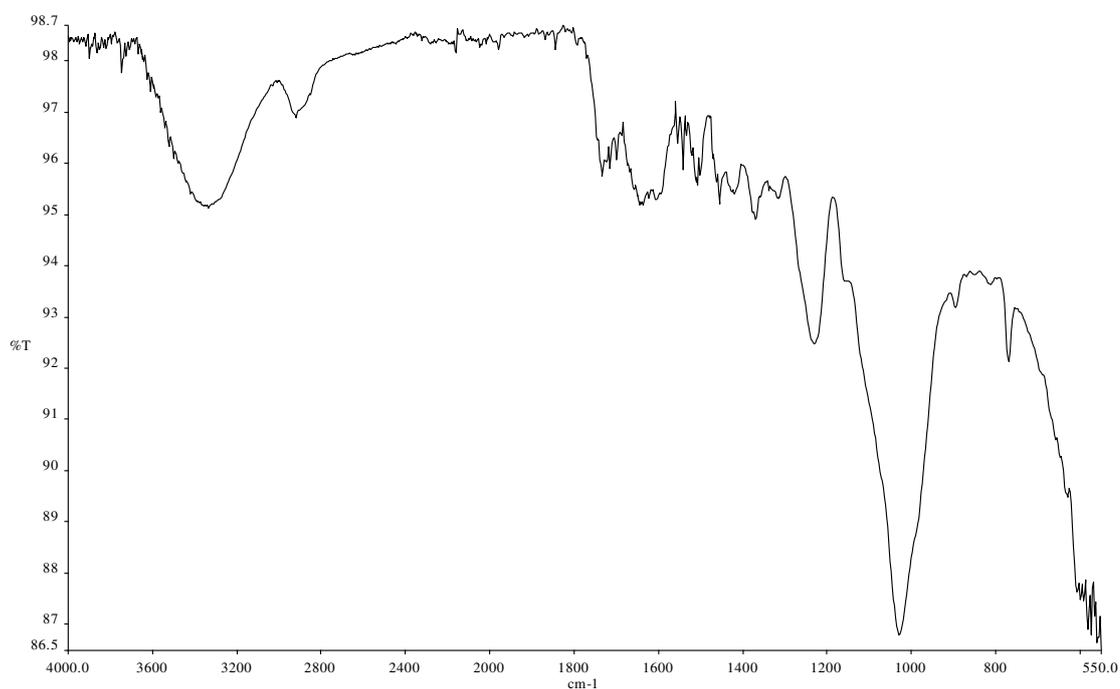
Fonte: AUTOR, (2018).

4.1.4 Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho – FT-IR

Nos espectros de FT-IR da biomassa de açaí in natura (Figura 28) e tratada (Figura 29), podem ser identificados bandas de transmitância que demonstram a presença de celulose, hemiceluloses e lignina da espécie vegetal de clima tropical estudado (Tabela 5).

Com esses espectros, conforme as Figuras 28 e 29, foi possível observar, ainda, a diminuição na intensidade de algumas bandas de transmitância, o desaparecimento de outras e o surgimento de novas bandas. Estas variações podem ser atribuídas à destruição de algumas estruturas química e a formação de outras devido ao tratamento térmico que colapsa parte da lignina e extrai parcialmente o material lignocelulósico (hemiceluloses e β -celulose) (WASTOWSKI, 2018).

Figura 28: Espectro de FT-IR da biomassa de açai *in natura* obtido pela técnica de UATR com torque de 100N.



Fonte: AUTOR, (2019)

Figura 29: Espectro de FT-IR da biomassa de açai tratada obtido pela técnica de UATR com torque de 100N.



Fonte: AUTOR, (2019)

Tabela 5 - Bandas características da biomassa atribuídas aos modos vibracionais típicos.

Número de onda (cm ⁻¹) Literatura	Atribuição	Polímero	Número de onda (cm ⁻¹) <i>In natura</i>	Transmitância (%) <i>In natura</i>	Número de onda (cm ⁻¹) Tratado	Transmitância (%) Tratado
3336-3386	estiramento O-H	celulose, hemi- celulose	3337	95,13	3337	97,31
2920-2935	estiramento simétrico ou assimétrico do CH ₂	Hidrocarbo- netos	2922	96,89	2905*	98,95
2884-3000	estiramento C-H em grupos metílicos e metilênicos	lignina	2921	96,89	2905	98,39
2050-2150	estiramento R-N=C=S em isocianetos	----	2050	98,26	2050	99,06
1709-1738	estiramento C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas e grupos éster	hemi- celulose, lignina	1716	95,88	----	----
1656	estitamento C=O não conjugados	lignina, água absorvida	1656	96,40	----	----
~1600	estiramento C=C do anel aromático	Lignina	----	----	1594	97,67
1500-1513	vibrações do esqueleto aromático	lignina	1508	95,56	1507	97,72
1450-1460	estiramento C-H em grupos metílicos e metilênicos	lignina	1457	95,20	----	----
1422-1430	vibrações do esqueleto aromático combinados com deformação C-H no plano	lignina	1422	95,39	1422	97,19
1365-1380	deformação angular de C-H; grupo fenólico OH	celulose, hemi- celulose, lignina	1371	94,91	----	----
1280-1320	deformação angular de C-H	celulose	1319	95,30	1320	97,18
1266-1270	vibrações do anel G, influenciadas por estiramento C=O	lignina	----	----	1264	96,96
1221-1230	estiramento C-C, C-O, C=O em grupos éster conjugado	lignina	1231*	92,47	----	----
1000-1075	estiramento O-H	hemi- celulose, lignina	1030	86,78	1027	91,85
875-960	deformação O-H Banda larga	celulose	897	93,17	895	95,63

Fonte: Adaptada de Quinelato (2016); Pastore; Rubim; Santos (2008); Nogueira et al. (2007)

* Foi considerado como um deslocamento da banda.

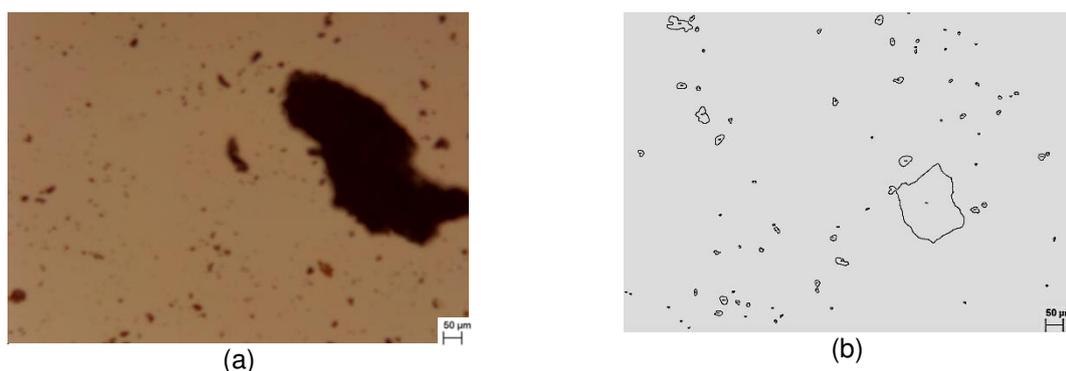
4.1.5 Microscopia ótica – MO

As amostras *in natura* apresentaram uma área média de $332,81 \pm 1815,27 \mu\text{m}^2$, sendo a área mínima de $1,41 \mu\text{m}^2$ e a máxima de $44676,22 \mu\text{m}^2$ e as amostras tratadas apresentaram uma área média de $1262,76 \pm 8158,81 \mu\text{m}^2$, com área mínima de $1,41 \mu\text{m}^2$ e área máxima de $121748,46 \mu\text{m}^2$ sendo as áreas foram calculadas pelo *software* Image J.

Os resultados mostram uma biomassa heterogênea em relação ao tamanho das partículas com variação maior de tamanho nas amostras *in natura*, indicando que o tratamento hidrotérmico contribuiu para homogeneizar os tamanhos de partícula e melhorar a dispersão dela no meio (Figuras 30(a) e 31(a)).

Outro fator considerado foi a circularidade das amostras que para as amostras *in natura* foi de $0,003 \pm 0,007$ e para as amostras tratadas de $0,842 \pm 0,531$. Uma vez que este parâmetro varia entre 0 e 1, sendo 0 uma partícula não esférica e 1 uma partícula perfeitamente esférica, pode-se observar que as amostras após tratadas apresentam uma esfericidade elevada em comparação as amostras *in natura* que apresentam formas mais alongadas com poucas partículas esféricas. Entretanto, as amostras tratadas pelo *software* Image J apresentam maior heterogeneidade de forma (Figuras 30(b) e 31(b)).

Figura 30: (a) Microscopia ótica analisada pela técnica de luz transmitida da biomassa de açaí *in natura* e (b) tratada com o *software* Image J.

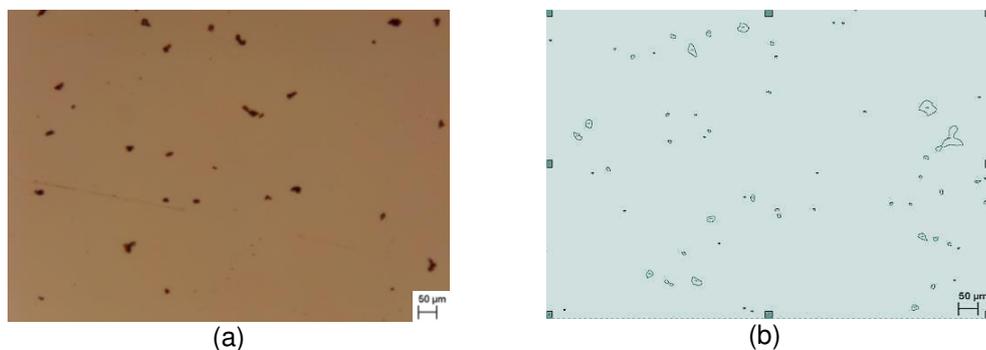


Fonte: AUTOR, (2019).

As biomassas mais alongadas podem influenciar as propriedades dos compósitos uma vez que sua orientação preferencial pode dar origem a uma indesejável anisotropia. Devido a isto, durante o processamento dos compósitos de

benzoxazina / biomassa de açaí *in natura*, o reforço deve ser integrado de forma a gerar um material isotrópico.

Figura 31: (a) Microscopia óptica analisada pela técnica de luz transmitida da biomassa de açaí tratada e (b) tratada com o *software* Image J.



Fonte: AUTOR, (2019).

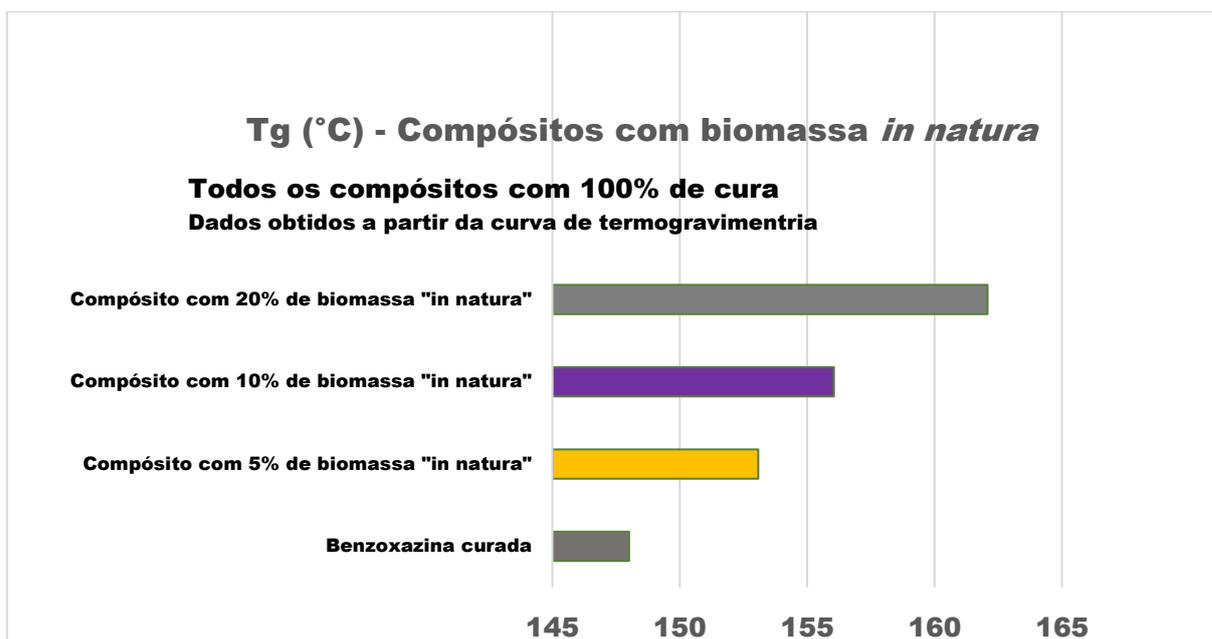
4.2 COMPÓSITOS DE RESINA BENZOXAZINA E BIOMASSA DE AÇAÍ

4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nos resultados obtidos nas análises de DSC é possível observar os valores da transição vítrea das amostras com açaí tratado e *in natura*, conforme mostrado nos gráficos das Figuras 32 e 33. A não existência de picos no DSC é um indicativo de que as todas as amostras estavam 100% curadas.

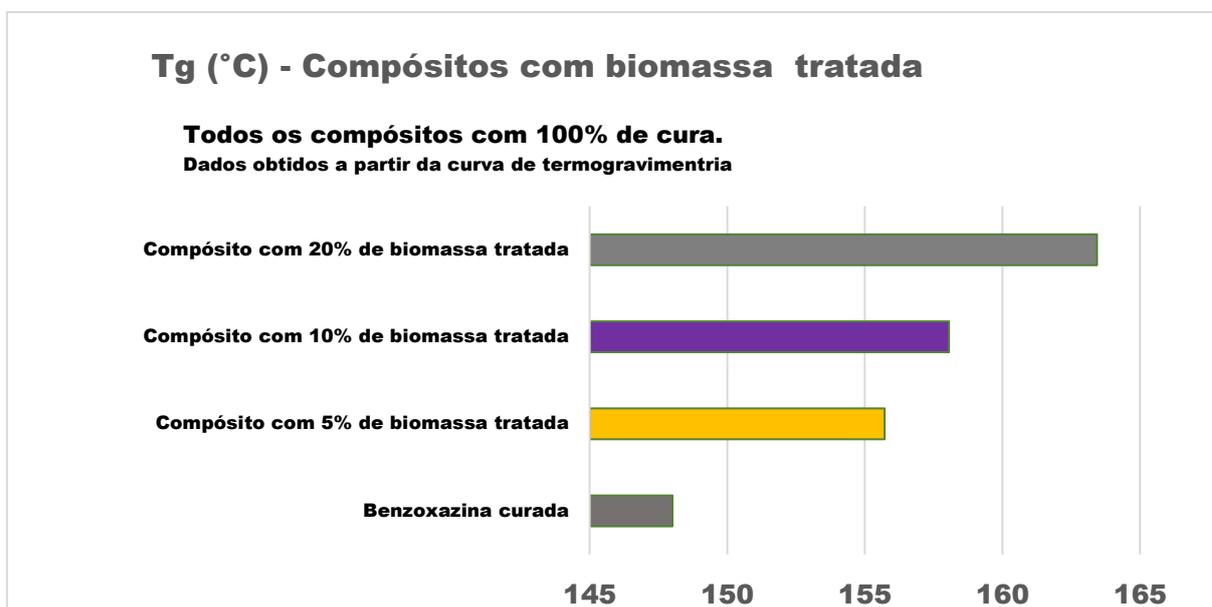
Ambos os compósitos mostram que, com o acréscimo da biomassa, houve um aumento da temperatura de transição vítrea quando comparado a resina pura e este aumento cresce à medida que o percentual de reforço aumenta.

Figura 32 - Dados do DSC a partir da termogravimetria da biomassa *in natura*.



Fonte: AUTOR, (2019)

Figura 33 - Dados do DSC a partir da termogravimetria da biomassa tratada.



Fonte: AUTOR, (2019)

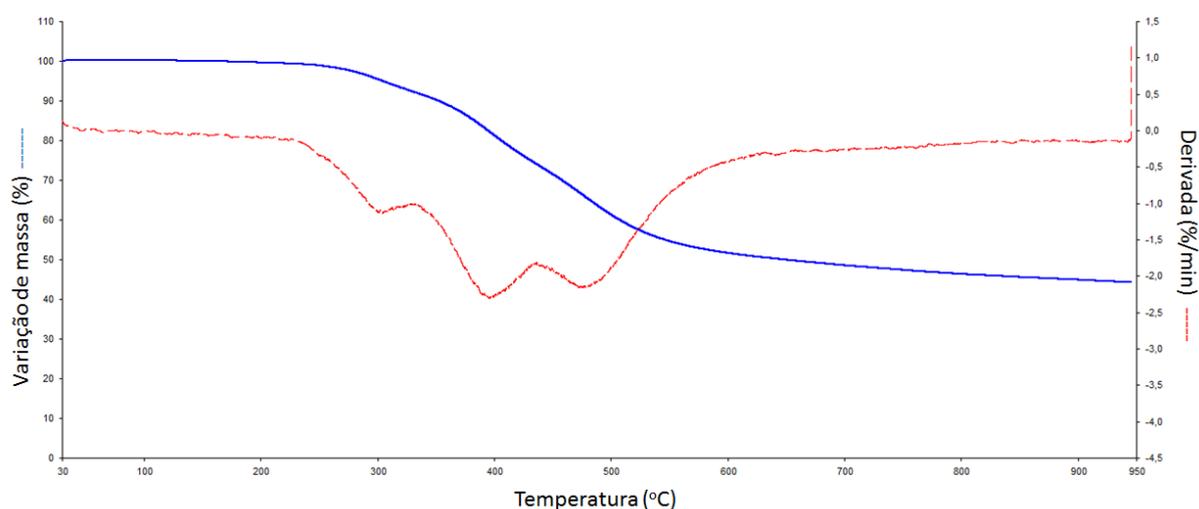
Além disto, os valores de Tg obtidos no compósito tratado, quando comparados com outros compósitos com a mesma quantidade de biomassa *in natura*, como a biomassa da macadâmia, demonstraram uma tendência de elevação da temperatura de transição vítrea que se deve, provavelmente, a retirada de materiais lignocelulósicos (COSTA, 2018).

Desta forma, este particulado, utilizado como reforço, pode ser considerado uma ótima contribuição a ser acrescida ao compósito, uma vez que contribui para expandir a faixa de trabalho de temperatura do material.

4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras de resina benzoxazina pura curadas apresentaram três eventos que ocorreram entre a T_i de 213°C e T_f igual a 634°C. Estes eventos e sobrepõem durante o processo de degradação o que indica um mecanismo de decomposição complexo (Figura 34). Além disto é possível observar uma perda de massa de 55,8% e um resíduo de 44,2% entre as temperaturas de 30°C e 950°C que demonstra um elevado teor de carbono fixo presente na resina.

Figura 34: Curva termogravimétrica da resina benzoxazina XU 35610 curada.



Fonte: AUTOR, (2019)

Para os compósitos com 5%, 10% e 20% de açaí *in natura* e tratado, os valores de T_i , T_f , T_{onset} , T_{endset} , perda de massa e de resíduo se apresentam próximos aos da resina pura curada (Tabela 6), indicando que não houve alteração significativa com a inserção da biomassa nas temperaturas e perdas de massa.

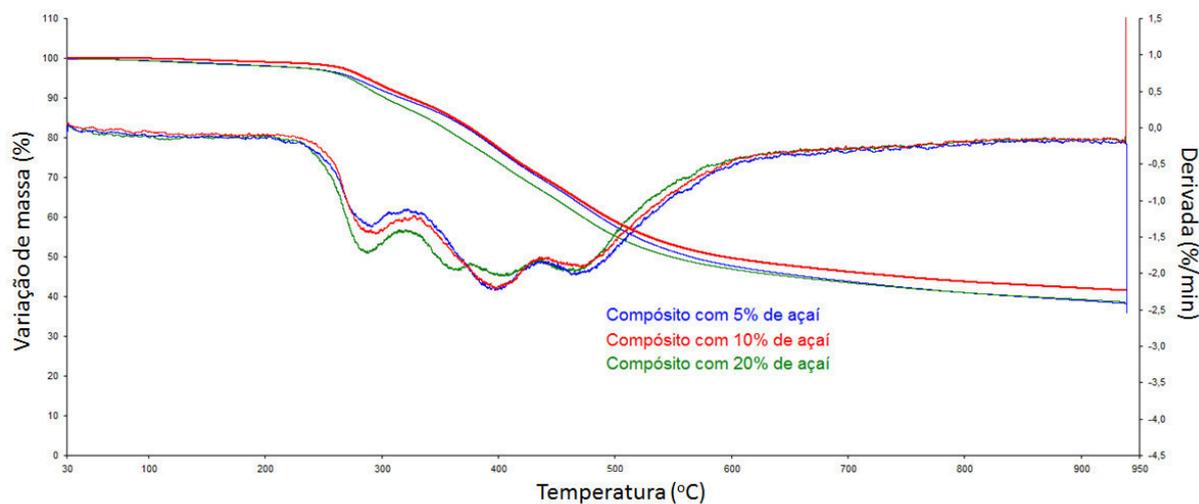
Tabela 6 - Dados obtidos a partir da curva de termogravimetria.

Amostra	No. de Picos	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Perda de massa (%) (30-950°C)	Resíduo (%) a 950 °C
Benzoxazina curada	3	214	634	254	542	55,8	44,2
Compósito com 5% de açaí <i>in natura</i>	3	214	633	255	546	61,7	38,3
Compósito com 10% de açaí <i>in natura</i>	3	208	637	261	552	58,5	41,5
Compósito com 20% de açaí <i>in natura</i>	4	210	640	259	545	61,1	38,9
Compósito com 5% de açaí tratado	3	213	636	261	552	55,9	44,1
Compósito com 10% de açaí tratado	3	204	654	259	548	56,8	43,2
Compósito com 20% de açaí tratado	4	207	639	262	541	60,8	39,2

Fonte: AUTOR, (2019)

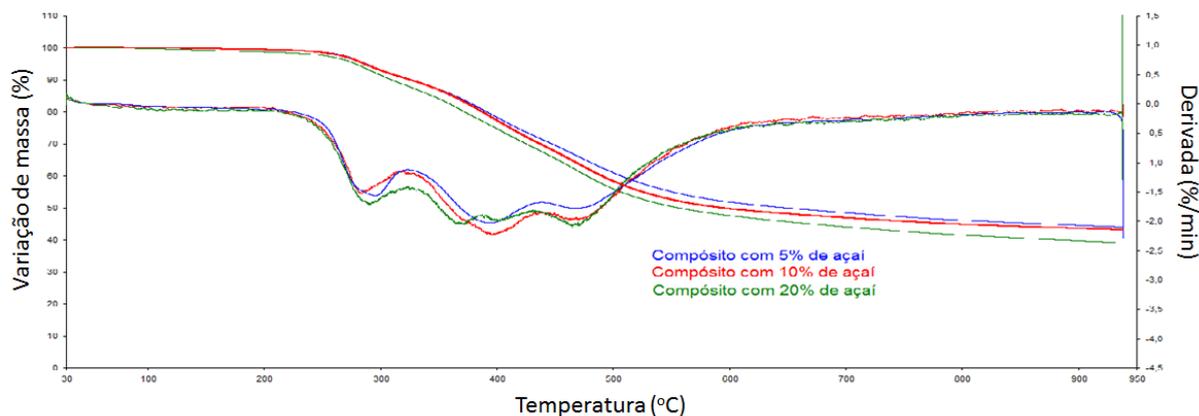
Nas curvas de degradação dos compósitos foram observados, três eventos que se sobrepõem nos compósitos com 5% e 10% de biomassa *in natura* ou tratadas. Estes patamares ocorrem em temperaturas próximas aos dos já observados na resina benzoxazina curada (Figura 35 e 36). No entanto, os compósitos com 20% de biomassa (*in natura* ou tratados) apresentam um quarto evento de degradação que pode ser oriundo da decomposição da biomassa que está em maior quantidade.

Figura 35: Curva termogravimétrica dos compósitos com 5%, 10% e 20% com biomassa de açai *in natura*.



Fonte: AUTOR, (2019)

Figura 36: Curva termogravimétrica dos compósitos com 5%, 10% e 20% com biomassa de açai tratada.



Fonte: AUTOR, (2019)

4.2.3 Análise Dinâmico-Mecânico (DMA)

A resina benzoxazina pura e curada, bem como os compósitos com reforço de biomassa tratada ou *in natura*, foram solicitadas à uma faixa de temperatura que vai da temperatura ambiente (25°C) à 220°C com taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹ e frequência de 1,0 Hz, sendo os resultados de transição vítrea obtidos pela medida do pico de Tan δ que é resultante da correlação entre o módulo elástico e o de armazenamento, o que faz com que ele seja mais representativo do compósito (Tabela 7).

Nos resultados é possível observar uma tendência de crescimento dos valores de Tg com o aumento de biomassa acrescida ao compósito, tanto *in natura* quanto tratado, quando comparados com a benzoxazina pura (163,9°C), indicando, no geral, que a introdução do reforço de açaí à matriz polimérica afeta a temperatura de transição vítrea da resina.

Além disto, os valores obtidos no compósito tratado (Tabela 7), em comparação com os que possuem a mesma quantidade de biomassa *in natura*, demonstram um aumento significativo da temperatura da Tg, provavelmente devido a retirada de materiais lignocelulósicos contribuindo, neste caso, não apenas com a melhora na ancoragem da resina, mas também, com a elevação da transição vítrea.

O mesmo não ocorre no trabalho de Costa (2018) que utilizou a resina benzoxazina como matriz e reforço de biomassa de macadâmia. Neste caso, não houve modificação significativa nas propriedades térmicas do material com a inserção da biomassa (COSTA, 2018).

Assim, este reforço pode ser considerado uma ótima contribuição a ser utilizada em compósitos poliméricos, visto que, além de diminuindo a quantidade de matriz polimérica a ser utilizada em um determinado artefato, contribui para expandir a faixa de aplicabilidade, em relação à temperatura, do material.

Outro ponto importante é que estes resultados de DMA confirmam os dados obtidos em DSC apesar das diferenças dos valores de Tg lidos. Esta diferença se deve ao uso de diferentes metodologias, uma vez que o DSC uma técnica estática e o DMA uma técnica dinâmica, o que resulta em valores distintos.

Tabela 7 - Valores de Tg obtidos das curvas de DMA das amostras de benzoxazina pura curada e dos compósitos com biomassa de açaí tratada e *in natura*.

	E'	E''	Tan δ
Benzoxazina curada	142,2	148,0	163,9
Compósito com 5% de biomassa de açaí <i>in natura</i>	142,2	149,9	169,6
Compósito com 10% de biomassa de açaí <i>in natura</i>	143,8	150,3	172,3
Compósito com 20% de biomassa de açaí <i>in natura</i>	149,5	155,8	179,6
Compósito com 5% de biomassa de açaí tratada	144,7	152,8	172,9
Compósito com 10% de biomassa de açaí tratada	148,7	153,3	173,2
Compósito com 20% de biomassa de açaí tratada	154,1	159,2	183,6

Fonte: Autor (2019)

5 CONCLUSÕES

Diante dos resultados 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 utilizado;
- É possível utilizar a biomassa de açaí na fabricação do compósito visto que a mesma apresenta temperatura de início de degradação em torno de ~200°C.
- □ A resina apresenta em sua composição dois componentes, além do solvente que é o 2-butanona (COSTA, 2018), sendo este material, provavelmente, um tenacificante.
- As temperaturas de início e final de decomposição não variaram de forma significativamente com a inserção da biomassa.
- Os ensaios de DSC mostraram que o valor de Tg são maiores com o aumento do percentual de reforço no compósito. Fato confirmado pelas análises de DMA.
- Sendo assim, o acréscimo desta biomassa, além de diminuindo a quantidade de matriz polimérica a ser utilizada, o que contribui com o o meio ambiente através de possível reciclagem, também expande a faixa de aplicabilidade em relação à temperatura de trabalho do material e poderá até diminuir o custo da peça final.

6 TRABALHOS FUTUROS

Como proposta de trabalhos futuros, têm-se:

- A cura deve ser feita em estufa a vácuo para melhorar o tempo de cura do material;
- Devem ser realizados ensaios mecânicos de tração e flexão dinâmica;
- Os ensaios de impacto devem ser feitos;
- Os teores de biomassa e de vazios devem ser determinados;
- Fazer os ensaios de densidade via picnometria de hélio;
- Realizar medição do tempo de biodegradação dos compósitos obtidos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

AGUIAR, M. O. E; MENDONÇA, M. S. **MORFO-ANATOMIA DA SEMENTE DE Euterpe precatoria Mart. (Palmae)**. Revista Brasileira de Sementes, Manaus, v. 25, n. 1^a, p. 37-42, 2003.

Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/rbs/v25n1/19628.pdf>>.

ALLEN, D. J.; ISHIDA, H. **Effect of phenol substitution on the network structure and properties of linear aliphatic diamine-based benzoxazines**. Polymer, Amsterdam, Elsevier, v.50, p. 613-626, 2009.

ANDRADE, L. D. S. **Preparação e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras da casca de noz macadâmia**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – UniFOA, Volta Redonda, 2015.

ARAI, A.; SATTERWHITE, J. A.; HUGHES, J. C.; SAKATA, H.; YOSHIOKA, K. **Benzoxazine resin composition, prepreg and composite material reinforced with fibers**. WO 2014004900 A2, Jan. 03, 2014.

ARICI, A. A.; Effect of hygrothermal aging on polyetherimide composites. **Journal of Reinforced Plastic and Composites**, Berlin, v.26, n.18, 2007.

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.

ASHBEE, K. H. G. **Fundamental principles of fiber reinforced composites**. 2nd ed., Lancaster, PA: Technomic, 1993. 372p.

BANDEIRA, C. F. **Obtenção e caracterização de compósitos de benzoxazina/fibra de carbono**. Dissertação (Doutorado na área de Materiais)- Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

BARBOSA, A. D. P. **Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de buriti**. Dissertação (Doutorado em Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes, 2011.

Disponível em: <http://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/Tese-de-doutorado-_fibras-de-Buriti_.pdf>.

BARBOSA, A.M. **Compósitos poliméricos com resíduo de açaí para mitigação de efeitos térmicos como estratégias eco-alternativas em habitações na Amazônia**. 2016. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2016.

BARBOSA, L. C. A. **Introdução á química orgânica**. Editora UFV Prentice, São Paulo. 2004. 313 p.

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**. [S.l.]: Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais)- Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BEZERRA, V. S. Açai congelado, coleção agricultura familiar, **Embrapa Informação Tecnológica**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Brasília, DF, 2007. Disponível em: <www.sct.embrapa.br/liv>.

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.

BORGES, J. G. **Obtenção de nanofibras via hidrólise enzimática de polpa de eucalipto por celulasas de “aspergillus niger” e produção de biomassa extracelular por fungo isolado de cacau**. Dissertação de Mestrado, em ciências do alimento, p42, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2012.

Disponível em:

<<https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/8735/1/Josileide%20Gon%C3%A7alves%20Borges.pdf>>

BRANDÃO, A. T. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos de polipropileno reforçados com fibras do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrado, UniFOA, Volta Redonda, 2015.

BROCHURE, H. B. **Huntsman Advanced Materials** (Guangdong) Co., Shanghai, China.

CALEGARI, E. P. **Estudo da aplicação de compósitos biodegradáveis à base de biopolímero e fibras de curauá no design de produto**. Dissertação de Mestrado, em arquitetura, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/87350>>.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 9ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 260 p.

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

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, v. 1, 2004.

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.

CAVALCANTI, W. S. **Compósitos Poliéster/tecidos tramados vegetal-vidro: caracterização mecânica e simulação da sorção de água**. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.

CHERNYKH, A; LIU, J.P.; ISHIDA, H. **Synthesis and properties of a new crosslinkable benzoxazine moiety in the main chain**, Polymer 47. 2006.

CLARO NETO, S. DMA – O que é preciso saber antes de sua utilização, partes I,II e III. **Brazilian Journal of Thermal Analysis** - BJTA, São Carlos, SP, Braz. J. Therm. Anal. vol. 3 no. 1-2 (2014): , 2014. 26e – 29e.
Disponível em: <<http://www.bjta.iiatbr.org/>>.

CLEMONS, C. **Interfacing Wood-plastic composites industries in the U.S. Forest**. Products Journal. 2002.

CONAB, **Companhia Nacional de Abastecimento. Boletim da Sociobiodiversidade / Companhia Nacional de Abastecimento**. – v. 3, n.2 (2019). - Brasília, 2019. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/>.

COSTA, A.C.A. **Obtenção e caracterização de compósitos de benzoxazina reforçados com fibra da casca de noz-macadâmia**. Dissertação de Mestrado profissional em materiais- UniFOA, Volta Redonda, 2018.

COWIE, J.M.G.; ARRIGHI, V. **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**. Third edition, CRC Press, Boca Raton, 2007.

CURY, T. R. D. P. **Obtenção e caracterização de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com bagaço de cana tratado via polpação organosolv**. Dissertação de Mestrado profissional em materiais- UniFOA, Volta Redonda, 2017.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. Apostila, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, São Carlos, 2012.

DICK, M. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir da semente e da mucilagem de Chia (Salvia hispanica L.)**. 2014. 93 f. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

DIVERSOS. **www.analisestermicas.com.br**, 2018. Disponível em: <<http://www.analisestermicas.com.br/como-interpretar-curvas-de-tga-e-dsc>>. Acesso em: 14 abril 2018.

DONG; DAVIES. **Convective outflow of South Asian pollution: A global CTM simulation compared with EOS MLS observations**. 2012.

DOS SANTOS, F. R. S. **Desenvolvimento e aplicação de compósitos à base de matriz polimérica reforçado com fibras de curauá (*Ananás erectifolius*) e resíduos de madeiras amazônicas**. Dissertação de Mestrado- Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2013. Disponível em: <<http://tede.ufam.edu.br/handle/tede/3474>>.

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.

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

FRANKE, M. **Desenvolvimento de um compósito de vidro de sílica dopado com prata como material de restauração dental com propriedades antibacterianas**. Dissertação de Mestrado- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

FREITAS, D. M. **Extração de polissacarídeos do caroço de açaí (*Euterpe oleracea*)** Dissertação de Mestrado- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/6980/DissDMF.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

GEHLEN, L. R. **Efeito da utilização de fibras lignocelulosicas (açaí a curauã) em compósitos com matriz de resina poliéster insaturado**. Dissertação de Mestrado- Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GUIMARÃES, B. M. G. **Estudo das características físico-químicas de fibras têxteis vegetais de espécies**. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2014.

HALLEY, P. J.; MACKAY, M. E. **Chemorheology of thermosets: an overview**. *Polymer Engineering and Science*, Chichester, v.36, n.5, p.593-609, 1996.

HUNTSMAN CORPORATION. **Benzoxazine Brochure. High- Benzoxazine Thermoset Resins: Performance Materials for Extreme Environments**. 2014.

HUDA; YANG. **Chemically Extracted Cornhusk Fibers as Reinforcement in Light-Weight Poly(propylene) Composites**. University of Nebraska-Lincoln Agricultural Research Division, 2008.

HENDRIKS, A.T.; ZEEMAN, G. **Pretreatments to Enhance the Digestibility of Lignocellulosic Biomass**. *Bioresource Technology*, 100, 10-18. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.0272009>.

ISHIDA, H.; ALLEN D. J. **Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines**. Journal of Polymer Science.1996.

Disponível em:

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19960430\)34:6%3C1019::AID-POLB1%3E3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19960430)34:6%3C1019::AID-POLB1%3E3.0.CO;2-T)

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

KARAK, N. **Vegetable Oil-Based Polymers Properties, Processing and Applications**. Philadelphia: Elsevier, v. 1, 2012.

LEÃO, M. A. **Fibras de licuri: um reforço alternativo de compósitos poliméricos**. 2008. 109 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

LEE, J. K.; GILLHAM, J. K. **Evolution of properties with increasing cure of a thermosetting Epoxy/Aromatic amine system: Physical ageing**. Journal of Applied Polymer Science, Bognor Regis, v.90, p.2665-2675, 2003.

LEE, H.; NEVILLE, K. **Handbook of epoxy resin**. New York: McGraw-Hill, 1967.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. **Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review**. [S.l.]: J. Polymer Environment, v. 15, 25- 33 p. 2007.

LIMA JÚNIOR, U. M. **Fibras da semente do açaizeiro (euterpe oleracea mart.) avaliação quanto ao uso como reforço de compósitos fibrocimentícios**. 35 p. Dissertação de Mestrado- Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

LIMA, N. N. **Painéis laminados e particulados à base de madeiras tropicais da amazônia**. Dissertação de doutorado - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011. Disponível em: <<http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/2776>>.

LOPES, F. P.D.; SANTOS, L. F.L.; MONTEIRO, S. N. **Efeito do Tratamento das Fibras de Carauá nas Propriedades Mecânicas de Compósitos com Matriz Poliéster**. p.861-870. 62º Congresso Anual da ABM / 62nd ABM International Annual Congresso. Vitória – ES, 2007

LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; HEITOR, O. J. **Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos**. SCIENTIA CUM INDUSTRIA (SCI. CUM IND.), v. 4, n. 13, p. p. 48 — 60, 2016. [36].

MACHADO, D. L. **Estudo da adsorção das enzimas do complexo celulolítico em bagaço de cana-de-açúcar submetido a diferentes pré-tratamentos e avicel.**: 17 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas 2013.

MARINELLI, A. L. **Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica**. Revista Polímeros, v. 18, n. 2, 2008.

MARINHO, C. D. S. **Determinação da densidade**, artigo do curso de Engenharia Química, Maceió, v. 1, 2010. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAavL0AH/determinacao-densidade>>.

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

MARTIN, A. R.; MATTOSO, L. H. C. **Estudo do Comportamento Térmico de Fibras de Sisal e Seus Componentes Através de DSC**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14., 2000, São Pedro.SP. 2000. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2000/Docs/TC404-001.pdf>

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

MILANESE, A. C. **Processamento e caracterização de compósito fibra de sisal/resina epóxi via RTM**. Dissertação de Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais Guaratinguetá, 2012.

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**. Dissertação de doutorado - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

NAKAMURA, M.; ISHIDA, H. **Mechanical and thermal properties of new crosslinkable telechelics with benzoxazine moiety at the chain end**. 2009.

NOGUEIRA, L. M.; DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F.; PIRES, M.; EVANGELISTA, M.; SANTANA, F. A.; TOMASI, L.; DOS SANTOS, P.; NONEMACHER, R. **Avaliação da aplicabilidade de técnicas MIC/FT-IR/DSC para a caracterização de filmes multicamadas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, núm. 2, pp. 158-165; Associação Brasileira de Polímeros. São Paulo, 2007.

ODIAN, G.; **Principles of Polymerization**, 4th Edition. Ed. John Wiley & Sons. Cap 2.12. Hoboken, Nova Jersey, EUA, 2004.

OLIVEIRA, G. A. B. **Predição de propriedades mecânicas de compósitos unidirecionais através de redes neurais artificiais**; Dissertação de Mestrado em Engenharia, UFRGN, Natal. 2018.

OLIVEIRA, G.L., COSTA, C.A., TEIXEIRA, S.C.S., COSTA, M.F., "The use of nano- and micro-instrumented indentation tests to evaluate viscoelastic behavior of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)", Polymer Testing, v. 34, pp. 10-16. 2014.

OLIVEIRA, J. C. E. A. Avaliação térmica e espectroscópica da celulose, hemicelulose e lignina extraídas da fibra de licuri (SYAGRUS CORONATA). 21^o CBECIMAT - **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Cuiabá, 2013. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/204-041.pdf>>.

OLIVEIRA, J. D. L. **Processamento e caracterização de compósitos de polipropileno reforçados com fibras da palmeira real australiana**. Dissertação de Mestrado profissional em materiais- UniFOA, Volta Redonda, 2015.

OLIVEIRA, J. I. S.; DUTRA, R. C. L.; SCIAMARELLI, J.; DINIZ, M. F. **Avaliação por FT-IR de Interações entre Polímero Energético e Oxidante: GAP/ADN e GAP/AP**, Polímeros, vol. 24, n. 5, p. 620-627, SP. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1543>

OLIVEIRA, M. S. D. **Desenvolvimento e caracterização de telhas cimentícias reforçadas com tecido de fibras vegetais da Amazônia**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil na Inversidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017. Disponível em: <<http://tede.ufam.edu.br/handle/tede/5605>>.

PARDINI, L. C.; NETO, F. L. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

PASTORE, T. C. M.; OLIVEIRA, C. C. K. de; RUBIM, J. C.; SANTOS, K. O. **Efeito do intemperismo artificial em quatro madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT)**. Química Nova, São Paulo, v. 31, n. 8, p. 2071-2075, 2008.

PEREIRA, A. C. **Estudo da Cinética de Cura e das Propriedades Térmicas da Resina Benzoxazina e de seus Compósitos Nanoestruturados**. Dissertação de mestrado na Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

PEREIRA, A. C. D. S. **Design e inovação: madeira, substituição de materiais**. Dissertação de Mestrado na Universidade de Aveiro, Portugal, 2006. Disponível em: <<http://ria.ua.pt/bitstream/10773/4918/1/206433.pdf>>.

PESSOA, J. D. C. et al. **Characterization of açaí (E. oleracea) fruits and its processing residues**. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 53, n. 6, p. 1451-1460, 2010. ISSN 52.

PESSOA; J.D. **Aplicações da fibra do açaí em materiais compósitos**. [S.l.]: publicação **EMBRAPA**, v. https://file.scirp.org/pdf/NR_2016031117315577.pdf, 2012.

POLETTTO, M. Compósitos termoplásticos com madeira - uma breve revisão. **Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada**, v. 2, nº4, n. RICA, p. 43, 2017.

QUINELATO, C. **Métodos de Extração da Lignina do Bagaço da Cana-de-Açúcar da Região Noroeste do Estado de São Paulo**. Dissertação de Mestrado. UNESP. São José do Rio Preto. 2016.

QUINAYÁ, D. C. P. **Fabricação e caracterização de materiais compósitos resina epóxi/fibras de bucha (*Luffa cylindrica*)**. Dissertação de doutorado - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos Estruturais: Tecnologia e Prática**. 1a Edição ed. São Paulo: Artliber, 2011.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C.; **O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 10, nº2, 2000.

RATNA, D. **Handbook of Thermoset Resins**. [S.l.]: [s.n.], 2009. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=iA4TQgAACAAJ>>.

ROSA, R. C. **Estudo do comportamento fotofísico de prepregs de fibra de vidro e resina fenólica**. Dissertação de Mestrado em Ciências; Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2006.

RUZENE, D. S. **Obtenção de polpas de dissolução por processos organosolv a partir de palha ou bagaço de cana de açúcar**. Dissertação de doutorado na Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2005.

SANJAY, M. R. . A. G. R. . N. L. L. . G. K. A. Y. B. **Applications of Natural Fibers and Its Composites: An Overview**. Natural Resources. India: [s.n.], v. <http://dx.doi.org/10.4236/nr.2016.73011>, 2016.

SANTANA, R. C. **Material de Apoio à Disciplina de Análise Instrumental Aplicada a Polímeros**. Projeto UFRGS EAD, Porto Alegre, v. [31], n. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2009.

Disponível em:

<https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/index.html>.

SANTOS, A. M. **Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SANTOS, et al. **The Application of Peach Palm-Fibers as Alternative of Fiber Reinforced Polyester Composites**. JOURNAL OF REINFORCED PLASTICS AND COMPOSITES, 2008. v. 27, p. 1805-1817.

SCHRAUWEN; PEIJS, **Influence of Matrix Ductility and Fibre Architecture on the Repeated Impact Response of Glass-Fibre-Reinforced Laminated Composites**. 2002. Volume 9, Issue 6, pp 331–352.

SHEN, S, Bet al. **Dynamic mechanical and thermal characterization of high-performance polybenzoxazines**. Journal of Polymer Science, New York, v.37, p. 3257-3268, 1999.

SILVA, F. R. D. **Aplicação de tratamento organosolv ao bagaço de cana para utilização na descontaminação de águas contendo metais pesados**. Dissertação de Mestrado profissional em materiais- UniFOA, Volta Redonda, 2016.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Porto Alegre: McGrawHill - AMGH Editora, 2013. ISBN 54.

SCHONFELD, S. et al. **Processo aproveita equipamentos convencionais na formulação de nanocompósitos**, 2009.

TAKEICHI, T.; AGAG, T. **High performance polybenzoxazines as novel thermosets**. *High Performance Polymers*. [S.l.]: [s.n.], v. v.18, 2006. p. 777-797 p.

TSUTSUI, C. M. **Avaliação Técnica de Substituição de Plastificante Aromático por Naftênico para Fabricação de Pneus de Caminhão**. Dissertação de Mestrado Profissional em Processos Industriais, IPT, São Paulo, 2016.
Disponível em: <https://www.ipt.br/pos_graduacao_ipt/solucoes/dissertacoes/898-avaliacao_de_substituicao_de_plastificante_aromatico.htm>.

VENTURA, A. M. F. M. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**. v.21 n.3-4 Lisboa. 2009.

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

WASTOWSKI, Arci Dirceu. **Química da Madeira**. Editora Interciência. ISBN 9788571934078. 1a. Edição – Rio de Janeiro, 2018.

WIEBECK, H.; HARADA J. **PLASTICOS DE ENGENHARIA - TECNOLOGIA E APLICAÇÕES**; ARTLIBER EDITORA LTDA. 1ª Edição; SP. 2005. ISBN 858809827X.

YOKOTA, D.H. **Despolpamento do açaí**. 2004. **Wikipédia**, a enciclopédia livre. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Despolpando_a%C3%A7ai.jpg

YOUSSEFIAN; RAHBAR, **Molecular Origin of Strenght and Stiffness in Bamboo Fibrils**, *Scientific Report* 5. 2015.
Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Molecular-Origin-of-Strength-and-Stiffness-in-Youssefian-Rahbar/1c68574cf58007a2a36d7dd52fbef47936faa1cc>.

ZHANG, K.; ISHIDA, H. **Smart synthesis of high-performance thermosets based on ortho- amide–imide functional benzoxazines**. *Frontiers in material journal*, Lausanne, 2015. Disponível em:
<<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2015.00005/full>>.

Anexo 1

Dados da Resina Benzoxazina Utilizada na Pesquisa.

Advanced Materials**XU 35610 Benzoxazine Resin**

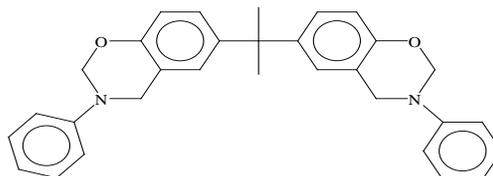
Bisphenol A-based Benzoxazine

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

Thermal and Water Absorption Properties

Glass transition (T _g)	
DSC, °C ⁴	161
DMA, °C ⁵	158
DMA after 48 h in boiling water, °C ⁵	143
Water absorption 48 h in boiling water, %	0.7
Weight loss ⁶	
On-set temperature, °C	324
@ 1%, °C	264
@ 5%, °C	313

1. ISO 178/01
2. ISO 527T2/93
3. Bend Notch test ISO 13586/03
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_g 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 35610 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 35610	75	75	75	
CY179 ⁷	25			
GY6010 ⁸		25		
MY0500 ⁹			25	
Gelling time at 200 °C, sec	403	430	461	
Cure cycle: 2h at 180 °C + 2h at 200 °C + 2h at 220 °C				
Mechanical Properties				
Flexural test ¹				
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 ²				
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 ³				
K1c, MPa√m	0.58	0.59	0.45	
G1c, J/m ²	91	104	65	
Thermal Properties				
Glass transition (T _g)				
By DSC, °C ⁴	218	152	190	
DMA, °C ⁵	E'	209	144	181
	E''	226	165	197
	Tan Delta	240	181	212
Weight loss ⁶				
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)

Benzoxazine Thermoset Resins

– Benzoxazine Resins

Product	Viscosity @ 125°C, [cP]	Melting Point [°C]	Gel Time @ 220°C [sec.]	Comments/Applications
Araldite® MT 35600	50 – 500	58 – 70	250 – 550	Bisphenol-A based benzoxazine thermoset resin. Can be homopolymerized or co-reacted with an epoxy or phenolic resin resulting in polymers with high-temperature resistance, high modulus, low water absorption and high dimensional stability.
Araldite® MT 35700	500 – 2,500 ²⁴	55 – 65	200 – 450	Bisphenol-F based benzoxazine thermoset resin. Can be homopolymerized or co-reacted with an epoxy or phenolic resin resulting in polymers with high-temperature resistance, good flammability resistance (UL94 V1), high modulus, low water absorption and high dimensional stability.
Araldite® MT 35800	8,000 – 12,000	98 – 103	100 – 450	Phenolphthalein based benzoxazine thermoset resin. Can be homopolymerized or co-reacted with an epoxy or phenolic resin resulting in polymers with high temperature resistance, good flammability resistance (UL94 V0), thermal stability and low smoke generation.
Araldite® LZ 8280 N 75	100 – 400	N/A	380 – 420	Bisphenol-F based benzoxazine supplied at 75% non-volatiles in acetone for the production of electrical laminates and preregs.
Araldite® LZ 8282 N 70	500 – 3,000 ¹⁷	N/A	250 – 350	Single component, ready-to-use benzoxazine resin supplied as a solution in methyl ethyl ketone and n-butanol 70% solids content. For use in the manufacture of halogen-free, high-temperature resistant electrical laminates and preregs.

– Benzoxazine Catalysts

Product	Appearance	Melting Point [°C]	Acid Value [mgKOH/g]	Comments/Applications
Accelerator DT 300	White crystals	154 – 156	N/A	Effective for the homopolymerization of benzoxazine resins and for epoxy/benzoxazine-based formulations. Can be used to lower cure temperature or shorten the cure cycle.
Accelerator DT 310	White crystals	127 – 134	600 – 650	Effective for the homopolymerization of benzoxazine resins and for epoxy/benzoxazine-based formulations. Can be used to lower cure temperature or shorten the cure cycle.

HUNTSMAN

Enriching lives through innovation

Advanced Materials

Benzoxazine Thermoset Resins

High-Performance Materials for Extreme Environments



Our history

Huntsman Advanced Materials has a long heritage of providing engineered solutions for our customers using a wide range of high-performance thermoset chemistries and formulations.

Today, we remain a global leader and innovator in benzoxazine chemistries. We have more than 25 years' experience developing and working with these advanced products and are currently the only manufacturer in North America.

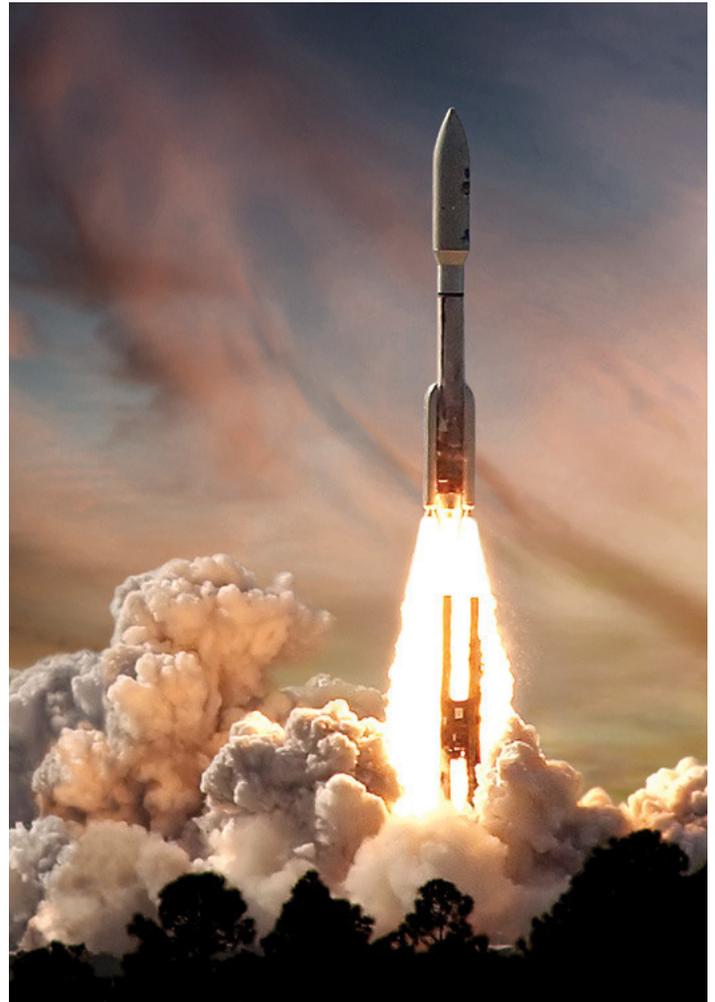
Each day our scientists work with designers and engineers to help bring lightweight, high-strength, durable products to market and help solve increasingly complex design issues. Our growing portfolio of specialty resin systems and adhesives serve the aerospace, automotive, coatings, electronics, energy and industrial composite markets.

Go beyond the traditional limitations of conventional resin systems and choose Huntsman benzoxazine thermoset resins for your toughest applications.

How benzoxazine resins can help you solve your toughest challenges

With Huntsman's benzoxazine resins, customers are producing stronger, lighter-weight composite parts than ever before. Next-generation benzoxazines combine excellent stiffness and high-temperature performance with the ability to withstand exposure to moisture, chemicals and other corrosive materials. The new products are ideal for use in extreme environments and offer low flammability. In addition, several of these systems are designed to cure out of autoclave.

Today's generation of benzoxazine resins are safer and easier to handle and process. Huntsman has formulated diluents and accelerators that reduce viscosities as well as cure temperature and cycle times. Moreover, Huntsman's benzoxazine products release approximately 20% less energy¹ during cure and do not generate volatiles² during cure. The products are storage stable at room temperature.



1. When compared to traditional epoxy resins

2. When compared to phenolics

Benzoxazine resins vs. traditional resin chemistries

For challenging applications, Huntsman benzoxazine resins are an ideal alternative to conventional epoxy, phenolic and BMI resin systems.

Epoxy: Benzoxazine resins are 50% stiffer than traditional epoxies with flexural moduli in the 4,500 – 5,300 MPa range. The hot/wet performance of the new resins is also better than that of epoxy materials. The benzoxazines also offer lower shrinkage during cure.

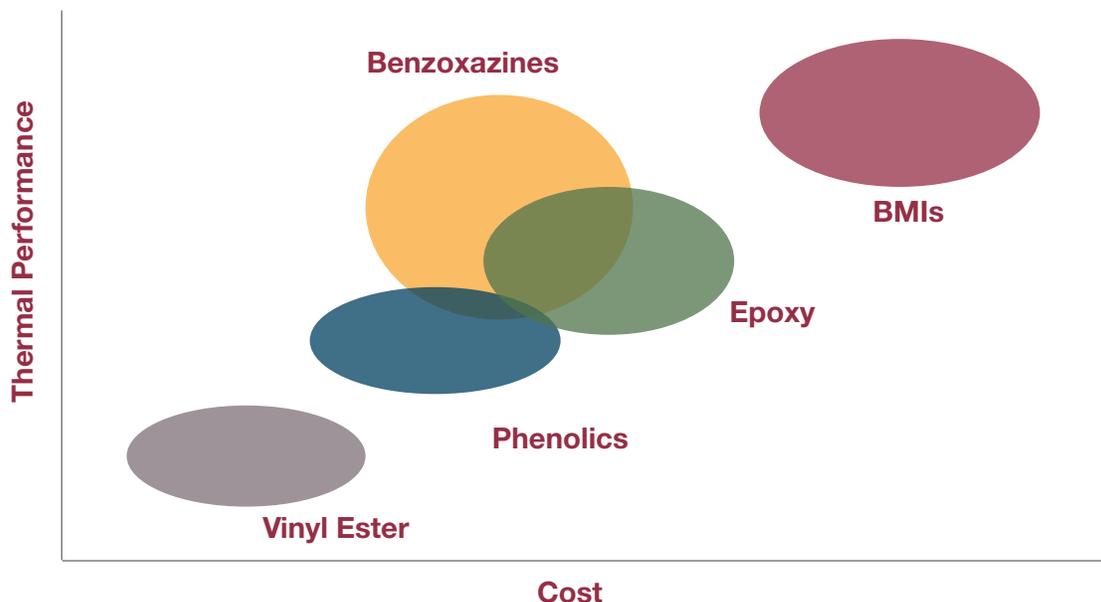
Phenolic: Benzoxazine resins produce higher part accuracy with less micro-cracking than phenolic resins and do not generate volatiles during cure – which means higher-quality laminates with reduced chance of voids.

Bismaleimide: While bismaleimides (BMIs) currently offer the highest Tgs, they require longer processing times and an autoclave cure, resulting in higher manufacturing costs than benzoxazine resins.

Benzoxazine performance vs. traditional resins

Property	Benzoxazine	Epoxy	Phenolic	BMIs
Tg	Good	Good	Good	Excellent
Stiffness	Excellent	Good	Good	Good
Shrinkage	Excellent	Poor	Good	Good
Flammability	Excellent	Poor	Excellent	Good
Hot/Wet	Excellent	Poor	Average	Excellent
Chemical Resistance	Excellent	Average	Good	Good
Toughness	Average	Good	Average	Average
CTE	Good	Average	Average	Good
Processability	Good	Good	Poor	Average
Storage Stability	Good	Average	Poor	Good

Thermal performance and cost comparison among traditional resin chemistries



Benzoxazine applications

Huntsman benzoxazine resins are ideal for such diverse applications as:

Aerospace: primary and secondary structures as well as interior panels, bulkheads, galleys, lavatories and tray tables.

Transportation: automotive under-the-hood components as well as frames, body panels and structural reinforcements for trucks, buses and light rail cars.

Oil/Gas: composite pipes, risers, down-hole plugs and high-pressure vessels.

Out-of-autoclave tooling: prepregs and infusion resins for high-performance, elevated-temperature tooling.

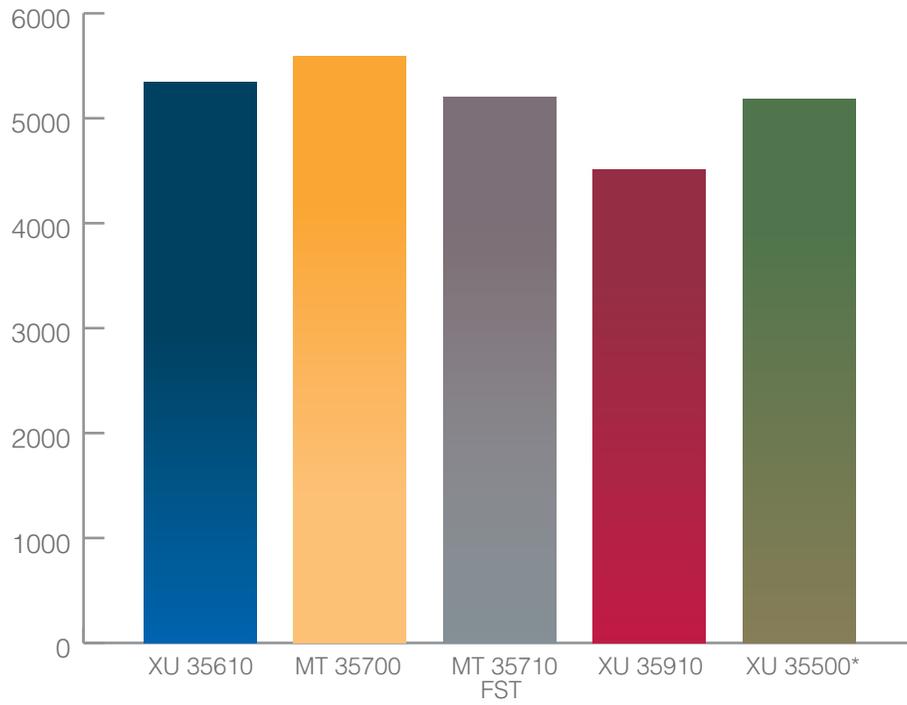
Electronic: halogen-free laminates for printed circuit boards.

Benzoxazine product family performance overview

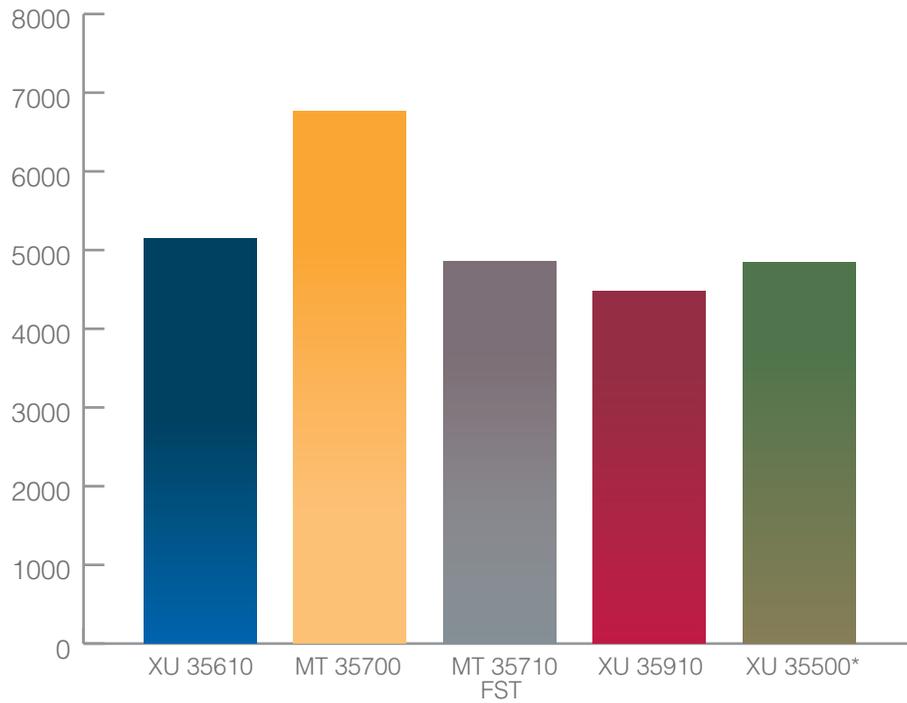
Product	Viscosity, cP	Gel Time, sec.	Tg, by DSC, °C	Features/Advantages
XU 35610 (BPA)	200-600 at 125°C	150-450 at 220°C	161	<ul style="list-style-type: none"> • Does not generate volatiles during cure • Good solvent solubility • High temperature resistance • Good electrical properties • Low water absorption • Good dimensional stability
Araldite® MT 35700 (BPF)	500-2,500 at 100°C	200-450 at 220°C	145-155	<ul style="list-style-type: none"> • Good chemical resistance • UL 94 V-1 flammability resistance • Low water absorption • Dimensionally stable
Araldite® MT 35710 FST	30-100 at 100°C	300-450 at 200°C	137	<ul style="list-style-type: none"> • FST/meets FAR 25.853 requirements • Lower temperature (177°C) curing • Low cost • Volatile/void free during curing
XU 35910 (Thiodiphenol)	100-500 at 110°C	150-300 at 200°C	206	<ul style="list-style-type: none"> • High Tg/Modulus • Lower temperature (177°C) curing • Good hot/wet performance • Long shelf life
XU 35500 (Cardanol)	100-200 at 25°C	90-150 mins at 200°C	N/A	<ul style="list-style-type: none"> • Reactive diluent to reduce viscosity • Improves tensile/flexural strength and tack • Green chemistry
DT 300	N/A	N/A	N/A	<ul style="list-style-type: none"> • Accelerator • Shortens cure time
DT 310	N/A	N/A	N/A	<ul style="list-style-type: none"> • Accelerator • Lowers cure temperature

Stiffness Comparison

Flexural Modulus, MPa



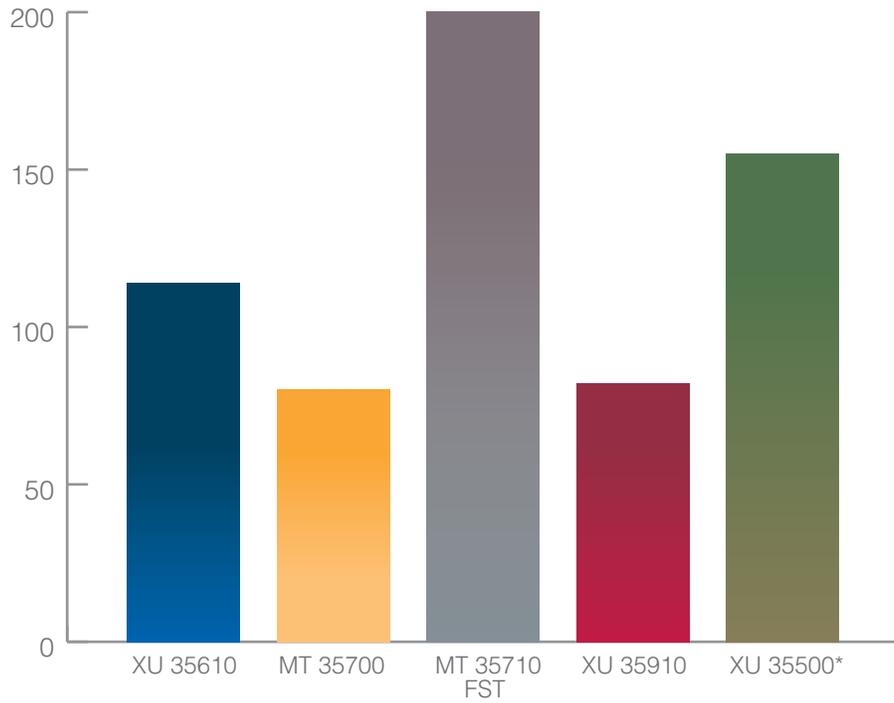
Tensile Modulus, MP



* XU 35500 values represent a blend of 80% XU 35610 and 20% XU 35500

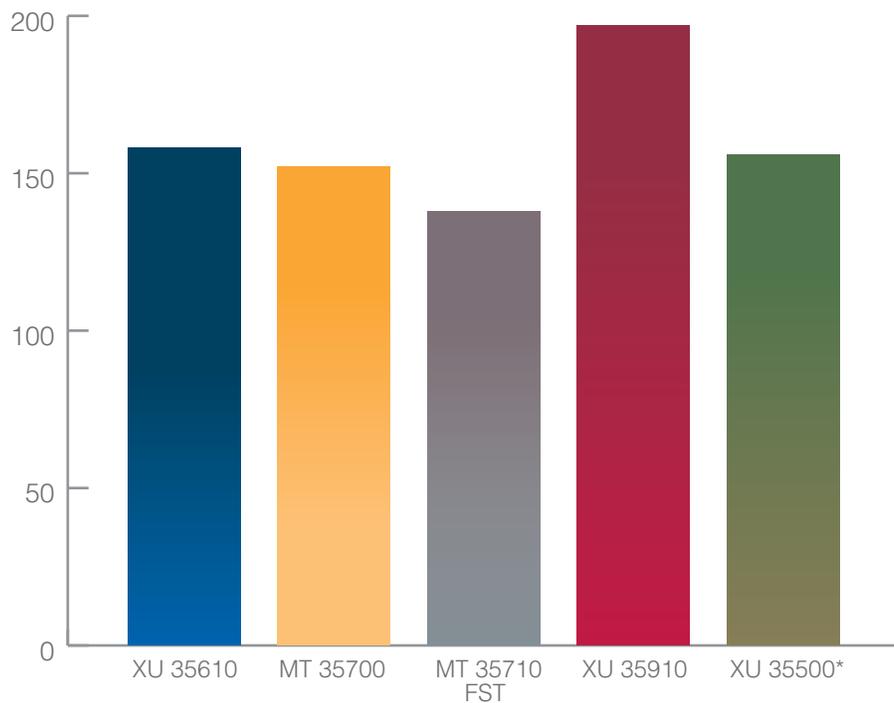
Toughness Comparison

G_{1c} , J/m²



Thermal Performance Comparison

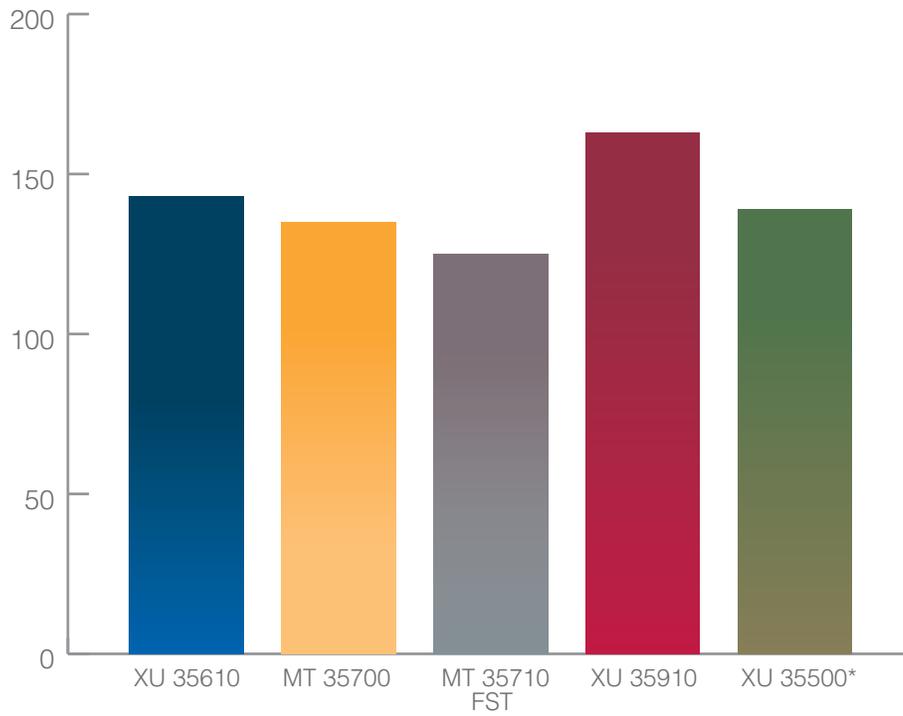
Dry Tg (by DMA (E')), °C



* XU 35500 values represent a blend of 80% XU 35610 and 20% XU 35500

Moisture/Chemical Resistance Performance Comparison

Wet Tg (after 48 hrs in boiling water, °C)



* XU 35500 values represent a blend of 80% XU 35610 and 20% XU 35500

**Global Presence – 13 Manufacturing Sites,
5 Advanced Technology Centers**

HUNTSMAN

Enriching lives through innovation



For More Information

www.huntsman.com/BOX

Americas:

Huntsman Advanced Materials Americas LLC
10003 Woodloch Forest Drive
The Woodlands
Texas 77380
USA

Tel. +1 888 564 9318

Fax +1 281 719 4047

Europe:

Huntsman Advanced Materials (Switzerland) GmbH
Klybeckstrasse 200
P.O. Box
4002 Basel
Switzerland

Tel. +41 61 299 20 41

Fax +41 61 299 20 40

Asia/Pacific:

Huntsman Advanced Materials (Guangdong) Co., Ltd.
Rooms 4604 – 4606, 46F Maxdo Center
8 Xing Yi Road
Shanghai, 200336
P.R. China

Tel. +86 21 2208 7588

Fax +86 21 2208 7511

Customer Free Call Inquiry +86 20 8484 5000

Legal Information

Sales of the product described herein ("Product") are subject to the general terms and conditions of sale of either Huntsman Advanced Materials LLC, or its appropriate affiliate including without limitation Huntsman Advanced Materials (Europe) BVBA, Huntsman Advanced Materials Americas Inc., or Huntsman Advanced Materials (Hong Kong) Ltd. or Huntsman Advanced Materials (Guangdong) Co., Ltd. ("Huntsman"). The following supercedes Buyer's documents. While the information and recommendations included in this publication are, to the best of Huntsman's knowledge, accurate as of the date of publication, NOTHING CONTAINED HEREIN IS TO BE CONSTRUED AS A REPRESENTATION OR WARRANTY OF ANY KIND, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, NONINFRINGEMENT OF ANY INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS, OR WARRANTIES AS TO QUALITY OR CORRESPONDENCE WITH PRIOR DESCRIPTION OR SAMPLE, AND THE BUYER ASSUMES ALL RISK AND LIABILITY WHATSOEVER RESULTING FROM THE USE OF SUCH PRODUCT, WHETHER USED SINGLY OR IN COMBINATION WITH OTHER SUBSTANCES. No statements or recommendations made herein are to be construed as a representation about the suitability of any Product for the particular application of Buyer or user or as an inducement to infringe any patent or other intellectual property right. Data and results are based on controlled conditions and/or lab work. Buyer is responsible to determine the applicability of such information and recommendations and the suitability of any Product for its own particular purpose, and to ensure that its intended use of the Product does not infringe any intellectual property rights. The Product may be or become hazardous. Buyer should (i) obtain Material Safety Data Sheets and Technical Data Sheets from Huntsman containing detailed information on Product hazards and toxicity, together with proper shipping, handling and storage procedures for the Product, (ii) take all steps necessary to adequately inform, warn and familiarize its employees, agents, direct and indirect customers and contractors who may handle or be exposed to the Product of all hazards pertaining to and proper procedures for safe handling, use, storage, transportation and disposal of and exposure to the Product and (iii) comply with and ensure that its employees, agents, direct and indirect customers and contractors who may handle or be exposed to the Product comply with all safety information contained in the applicable Material Safety Data Sheets, Technical Data Sheets or other instructions provided by Huntsman and all applicable laws, regulations and standards relating to the handling, use, storage, distribution and disposal of and exposure to the Product. Please note that products may differ from country to country. If you have any queries, kindly contact your local Huntsman representative.

Araldite® is a registered trademark of Huntsman Corporation or an affiliate thereof in one or more, but not all, countries. UL® is a trademark of UL LLC.

Copyright © 2015 Huntsman Corporation. All rights reserved.