

Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG
Escola de Engenharia
Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica

WASHINGTON MOREIRA CAVALCANTI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PAINÉIS COMPÓSITOS
CONSTITUÍDOS DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS E MISTURAS DE
RESINAS EPÓXI SINTÉTICA E DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL EPOXIDADO.**

Belo Horizonte
2022

WASHINGTON MOREIRA CAVALCANTI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PAINÉIS COMPÓSITOS
CONSTITUÍDOS DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS E MISTURAS DE
RESINAS EPÓXI SINTÉTICA E DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL EPOXIDADO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Soares de Oliveira

Belo Horizonte

2022

C376p

Cavalcanti, Washington Moreira.

Produção e caracterização de painéis compósitos constituídos de resíduos lignocelulósicos e misturas de resinas epóxi sintética e de óleo vegetal residual epoxidado [recurso eletrônico] / Washington Moreira Cavalcanti. - 2022.

1 recurso online (144 f.: il., color.) : pdf.

Orientador: Leandro Soares de Oliveira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 163-172.

Bibliografia: f. 147-162.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Compósitos - Teses. 3. Resinas epóxi - Teses. 4. Óleos vegetais - Teses. 5. Café - Resíduos - Teses. 6. Propriedades mecânicas - Teses. I. Oliveira, Leandro Soares de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PAINÉIS COMPÓSITOS CONSTITUÍDOS DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS E MISTURAS DE RESINAS EPÓXI SINTÉTICA E DE ÓLEO VEGETAL EPOXIDADO

WASHINGTON MOREIRA CAVALCANTI

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, constituída pelos Professores: Dr. Leandro Soares de Oliveira (Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG), Dr. Francisco Antônio Rocco Lahr (Universidade de São Paulo/USP), Dr. Marcio Arêdes Martins (Universidade Federal de Viçosa/UFV), Dr. Juan Carlos Campos Rubio (Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG) e Dr. Paulo Eustáquio de Faria (Departamento de Engenharia de Produção/UFMG), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "**Doutor em Engenharia Mecânica**", na área de concentração de "Energia e Sustentabilidade".

Tese aprovada no dia 28 de outubro de 2022.

Por:



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Soares de Oliveira, Membro de comitê**, em 01/11/2022, às 06:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Eustaquio de Faria, Professor do Magistério Superior**, em 03/11/2022, às 17:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcio Arêdes Martins, Usuário Externo**, em 03/11/2022, às 18:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Juan Carlos Campos Rubio, Professor do Magistério Superior**, em 04/11/2022, às 17:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Antonio Rocco Lahr, Usuário Externo**, em 27/12/2022, às 12:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1864671** e o código CRC **9B37BB89**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo discernimento e por iluminar minha jornada.

Aos meus pais, José Firmino Cavalcanti de Sales (*in memoriam*) e Marileide Moreira Cavalcanti, por conceder-me, ao longo da vida, carinho, amor, paciência, apoio e educação. Minha amada esposa, Cida, por estar ao meu lado, ser meu porto e por manter-me antenado ao doutorado. Aos meus filhos queridos, Yuri e Amanda, por serem minha alegria e minha paz de espírito. Aos meus amados irmãos, Fernando, André, Vinícius e Ana por sempre acreditarem em mim, pelo amor e carinho.

Agradeço, de forma especial, ao Professor Leandro Soares de Oliveira, pessoa sensacional por orientar-me ao longo desta jornada de cursar o doutorado na UFMG.

Aos professores Juan Carlos Campos Rubio e Paulo Eustáquio de Faria por terem me dado direcionamento neste desafio, pelas ricas contribuições no decorrer do doutorado e pela paciência também nas disciplinas cursadas, ao Prof. Rudolf Huebner pelo apoio e confiança nos momentos importantes. Aos demais professores do Programa de pós-graduação cujas disciplinas contribuíram para meu crescimento como pesquisador. Ao Prof. Glaucinei Rodrigues por sua colaboração e dicas importantes.

Agradeço aos profissionais da secretária do PPGMEC, em especial à Marina pela amizade, paciência e profissionalismo.

Aos colegas do Laboratório de Biocombustíveis da UFMG, Fernando, Pâmela, Laís B, Michele e demais parceiros de pesquisa. Aos Grandes amigos de doutorado, Rômulo Maziero e Bruno Dornelas, por estarmos lado-a-lado durante todo o percurso. Sem esquecer-me do Guilherme, super sobrinho, por ter sido meu braço direito nas atividades de pesquisa.

Finalmente, agradeço a nossa UFMG pela oportunidade de estar aqui e à CAPES pelo aporte financeiro realizado para execução do doutorado.

RESUMO

Desde a última década, os cientistas e pesquisadores das áreas de engenharia de materiais têm demonstrado certa inquietação com questões como a sustentabilidade e proteção ambiental. A opção por desenvolver materiais compósitos lignocelulósicos apresenta-se como uma alternativa ambientalmente aplicável para as indústrias transformações, possibilitando o desenvolvimento de novos materiais com características técnicas especiais a fim de otimizar as propriedades físico-mecânicas desses materiais. Neste contexto, este trabalho descreve um estudo sobre o desenvolvimento, produção e caracterização de novos painéis compósitos constituídos de resíduos lignocelulósicos provenientes de casca de café e misturas de resinas epóxi sintética e de óleo vegetal residual epoxidado. Para este estudo, a metodologia de pesquisa adotada engloba a revisão bibliográfica, levantamento, preparação, organização e dados e análise experimental. Os compósitos híbridos foram preparados a partir da combinação de partículas de casca de café não tratadas e alcalinizadas, respectivamente, como reforços da mistura da matriz de resinas epóxi (DGEBA) e óleo de soja residual epoxidado (OSRE). Para este estudo, o composto de OSRE-DGEBA foi preparado utilizando-se a técnica de cura a quente (tremocura), e foram estudados conteúdos de partículas de casca de café de 30 % (m/m) com matriz composta por óleo vegetal residual epoxidado de 50 % e resina epóxi à base de petróleo de 50%. A massa específica dos compósitos foi na faixa de 1.130 a 1.380 kg/m³, com o menor valor para o maior teor de partículas de casca de café. A espectroscopia em infravermelha de transformação Fourier foi usada com sucesso para monitorar a epoxidação dos óleos vegetais e a subsequente cura das resinas epóxis e painéis de partículas. A estabilidade térmica do composto foi ditada pelo seu teor lignocelulósico e perdas significativas de massa ocorreram em temperaturas superiores a 300°C, independentemente do teor de partículas de resíduos de casca de café. A matriz polimérica foi caracterizada pelos testes de termogravimetria (TGA), espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e índice de fluidez (MFI). As fibras de casca de café foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os compósitos lignocelulósicos foram preparados utilizando uma matriz metálica (molde) onde foram conformados os corpos de prova para os ensaios de tração, flexão em três pontos, impacto Izod e avaliação estatística por análise de variância (ANOVA). As seções transversais das amostras submetidas aos ensaios mecânicos foram caracterizadas quanto a morfologia, microestrutura e interface matriz polimérica-carga orgânica. Também foram caracterizadas as propriedades térmicas,

físico-químicas, higroscópicas e de inflamabilidade. Foi revelado que os compósitos lignocelulósicos apresentaram índices positivos quanto aos módulos de elasticidade em tração e flexão, rigidez e redução da tenacidade sob impacto. Foi observado que, para este estudo, os valores da resistência à tração com reforço de carga orgânica se apresentaram menor que o da matriz polimérica. Os resultados apurados e a caracterização dos materiais pesquisados demonstraram que o processo desenvolvido se mostrou viável para a manufatura dos novos painéis compósitos constituídos de resíduos lignocelulósicos e misturas de resinas epóxi, que exibiram propriedades mecânicas superiores ou similares a diversos materiais usados em outros estudos.

Palavras chaves: Painéis compósitos; Resina epóxi; Óleo Epoxidado; Resíduos de Casca de Café; Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Since the last decade, scientists and developers in the fields of materials engineering have shown concern about sustainability and environmental protection issues. The option to develop lignocellulosic composite materials presents itself as an environmentally correct alternative for the manufacturing industries, enabling the development of new materials with special technical characteristics in order to optimize the physical-mechanical properties of these materials. In this context, this work presents a study on the development, production and characterization of new composite panels made of lignocellulosic residues from coffee husks and mixtures of synthetic epoxy resins and epoxidized residual vegetable oil. For this study, the research methodology adopted encompasses the literature review, survey, preparation, organization and data and experimental analysis. The hybrid composites were prepared from the combination of untreated and alkalized coffee husk particles, respectively, as reinforcements of the mixture of epoxy resin matrix (DGEBA) and epoxidized residual soybean oil (OSRE). For this study, the OSRE-DGEBA compound was prepared using the thermo-curing technique, and coffee husk particle contents of 30% (m/m) with a matrix composed of 50% epoxidized residual vegetable oil were studied. and 50% petroleum-based epoxy resin. The specific mass of the composites was in the range of 1,130 to 1,380 kg/m³, with the lowest value for the highest content of coffee husk particles. Fourier transformation infrared spectroscopy has been successfully used to monitor the epoxidation of vegetable oils and the subsequent curing of epoxy resins and particle boards. The thermal stability of the compost was dictated by its lignocellulosic content and significant mass losses occurred at temperatures above 300°C, regardless of the content of coffee husk residue particles. The polymer matrix was characterized by thermogravimetry (TGA), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and flow index (MFI) tests. Coffee husk fibers were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The lignocellulosic composites were prepared using a metallic matrix (mold) where the specimens were shaped for the tensile, three-point bending and Izod impact tests, in addition, a statistical evaluation was performed by analysis of variance (ANOVA). The cross-sections of the samples submitted to mechanical tests were characterized in terms of morphology, microstructure and polymer matrix-organic filler interface. Thermal, physicochemical, hygroscopic and flammability properties were also characterized. It was revealed that the lignocellulosic composites showed positive indices for the modulus of elasticity in traction and bending, stiffness and reduced toughness under

impact. It was observed that, for this study, the values of tensile strength with reinforcement of organic filler were lower than those of the polymer matrix. The results obtained and the characterization of the researched materials demonstrate that the process developed is a viable manufacturing technique for the new composite panels made up of lignocellulosic residues and mixtures of epoxy resins, which exhibited superior or similar mechanical properties to several materials used in other studies.

Keywords: *Composite panels; epoxy resin; Epoxidized Oil; Coffee Husk Waste; Mechanical properties.*

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Cadeia do óleo de soja no Brasil -----	31
FIGURA 2 – Cadeia produtiva do Café -----	32
FIGURA 3 – Diagrama esquemático da reação de polimerização -----	34
FIGURA 4 – Representação das diferentes estruturas moleculares dos polímeros -----	35
FIGURA 5 – Estrutura molecular dos polímeros-----	36
FIGURA 6 – Classificação dos polímeros de acordo com sua estrutura intermolecular -----	36
FIGURA 7 – Propriedades mecânicas dos Polímeros retratadas em ensaios de tensão-deformação	38
FIGURA 8 – Fases de interação dos materiais compósitos-----	40
FIGURA 9 – Classificação dos materiais compósitos-----	40
FIGURA 10 – Representação dos materiais compósitos por orientação das partículas-----	41
FIGURA 11 – Classificação dos materiais compósitos quanto à matriz. -----	41
FIGURA 12 – Classificação de compósitos poliméricos convencionais, segundo a disposição do reforço-----	42
FIGURA 13 – Esquema representativo de (a) um polímero termoplástico e (b) um polímero termofixo -----	44
FIGURA 14 – Representação do anel do Grupo Epoxídico (Oxirana)-----	45
FIGURA 15 – Estrutura de grupos epóxi funcionais: a) oxirano; b) glicidil. -----	46
FIGURA 16 – Estrutura química da molécula DGEBA -----	46
FIGURA 17 – Epoxidação in situ do óleo de soja-----	49
FIGURA 18 – Cura de resinas epóxis utilizando agentes de cura aminados -----	52
FIGURA 19 – Estágios de cura de resina epóxi -----	53
FIGURA 20 – Curvas de tensão x deformação das fases matriz e reforço (a) e do material compósito (b) -----	54
FIGURA 21 – Classificação das fibras celulósicas -----	56
FIGURA 22 – Moléculas de celulose unidas por ligações glicosídicas -----	58
FIGURA 23 – Estrutura da hemicelulose-----	59
FIGURA 24 – Estrutura tridimensional da lignina -----	60
FIGURA 25 – Expectativa da produção de café no Brasil para a safra 2021/2022-----	61
FIGURA 26 – Estrutura do grão de café-----	62
FIGURA 27 – Imagens MEV de: a) não tratado; b) tratado com álcali; c) AcA modificado; d) HShs modificados por AA em baixa e alta ampliação -----	65
FIGURA 28 – Curvas tensão-deformação dos compósitos a) baseados em ELO/HC e b) compostos baseados em ELO/SB.-----	66
FIGURA 29 – Micrografia MEV das formulações de compósitos óleo de linhaça epoxidado --	66
FIGURA 30 – Esquema do processo de fabricação por compressão a quente -----	72

FIGURA 31 – Diagrama do procedimento simplificado de preparação e caracterização dos compósitos -----	73
FIGURA 32 – Esquema representativo das alterações estruturais e modificação química das partículas.-----	82
FIGURA 33 – Equipamento espectrofotômetro de infravermelho IRAffinity-1, marca SHIMADZU. -----	84
FIGURA 34 – Compósitos híbridos constituídos de resíduos lignocelulósicos (casca de café) e misturas de resinas epóxi sintética e de óleo vegetal epoxidado -----	88
FIGURA 33 – Trituração das cascas de café: a) Casca de café e b) moinho a discos Rototec	89
FIGURA 34 – Peneiramento das partículas: a) agitador de montagem de peneira e b) partículas peneiradas. -----	89
FIGURA 35 – Sistema utilizado para a reação de epoxidação -----	91
FIGURA 36 – Processo de: a) filtração a vácuo e b) lavagem do OSRE com água destilada---	92
FIGURA 37 – a) Processo de mistura dos componentes da matriz DGEBA e b) banho micro ultrassom.-----	93
FIGURA 38 – Molde metálico para preparação das placas de compósitos híbridos para retirada dos corpos de prova pelo processo de termo moldagem -----	94
FIGURA 39 – Processo de produção das placas de compósitos híbridos-----	96
FIGURA 40 – Geometria e dimensões do corpo de prova padrão de tração ensaiado e o corpo de prova finalizado. -----	100
FIGURA 41 – Montagem do ensaio de tração. (a) amostra posicionada na máquina de ensaio AUTOGRAPH -----	100
FIGURA 42 – Geometria e dimensões do corpo de prova padrão de flexão ensaiado-----	101
FIGURA 43 – Esquema ilustrativo de carga aplicada com distância entre apoios em flexão a três pontos-----	101
FIGURA 44 – Montagem do ensaio de flexão-----	101
FIGURA 45 – Esquema do ensaio de impacto Izod -----	103
FIGURA 46 – Corpo de prova para ensaio de impacto Izod: a) Corpo de prova padrão de flexão com fratura após o ensaio e b) detalhe da fratura-----	103
FIGURA 47 – Preparação de amostras para MO, área 1cm ² .-----	105
FIGURA 48 – Preparação de amostras para MEV, área 1cm ² -----	105
FIGURA 49 – Equipamento Shimadzu TGA-51 -----	106
FIGURA 50 – Montagem do procedimento experimental com a Câmera Flir SC660 e Radiador Corpo Negro Calibrador de precisão IR Fluke 418 -----	107
FIGURA 51 – Classes granulométricas das partículas de casca de café -----	112
FIGURA 52 – Morfologia das partículas de casca de café não tratadas (a; b; c) da seção transversal às partículas. Micrografias (ampliação 500x-1000x, 30 kV) ----	113
FIGURA 53 – Morfologia das partículas de casca de café tratadas com NaOH 10% (a; b; c) da seção transversal às partículas. Micrografias (ampliação 500x-1000x, 30 kV). -	117

FIGURA 54 – Representação esquemática do procedimento para reação entre a fibra lignocelulósica e o hidróxido de sódio (NaOH) -----	117
FIGURA 55 – Densidade casca de café e dos compósitos preparados com as porcentagens de 70% de mistura resina DGEBA/OSRE e 30% de reforço de casca de café -	118
FIGURA 56 – Variação da tensão máxima para os CP's de óleo de soja epoxidado 100%; matriz epóxi 100% e os diversos compósitos formulados -----	122
FIGURA 57 – Deformação na ruptura para os CP's de óleo de soja epoxidado 100%; matriz epóxi 100% e os diversos compósitos formulados -----	123
FIGURA 58 – Curvas força-deslocamento para os CP's de óleo de soja epoxidado 100%; matriz epóxi 100% e os diversos compósitos formulados -----	124
FIGURA 59 – Valores de tensão máxima obtidos do ensaio de flexão para os CP's de óleo de soja epoxidado 100%; matriz epóxi 100% e os diversos compósitos formulados, sob esforços de flexão -----	125
FIGURA 60 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos compósitos a) CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42) e b) CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42. Micrografias (ampliação 500x-1000x, 30 kV).-----	127
FIGURA 61 – Resistência ao ensaio de impacto para os CP's de óleo de soja epoxidado 100%; matriz epóxi 100% e os diversos compósitos formulados-----	127
FIGURA 62 – Ensaio de dureza para os CP's de óleo de soja epoxidado 100%; matriz epóxi 100% e os diversos compósitos formulados-----	128
FIGURA 63 – Dispersão das partículas de casca de café na matriz com aumento de 20x - 40x: a) CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42) e b) CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42) -----	129
FIGURA 64 – Análise da MEV da interface das partículas de casca de café na matriz CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42). Sendo: a) e b) dispersão geral das partículas na matriz; c) ocorrência de vacância de polímero na adesão interfacial matriz-reforços; e d) provável adesão interfacial matriz-reforços -----	130
FIGURA 65 – Imagens MEV da superfície de fratura dos compósitos híbridos: a) e b) CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42) e c) e d) CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42) -----	131
FIGURA 66 – Curvas de análise térmica para os corpos de prova: CP1 – O (OSRE); CP2 – (DGEBA); CP3 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 20); CP4 – DOPa (DGEBA–OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 20)-----	133
FIGURA 67 – Imagens TIR da superfície com refletividade aparente de banda dos compósitos híbridos: a) CP3 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 20) e b) CP4 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 20) -----	135
FIGURA 68 – Imagens TIR da superfície com refletividade aparente de banda dos compósitos híbridos: a) CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42) e b) CP9 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42) -----	135
FIGURA 69 – Imagens TIR do ensaio espectral para estimar a temperatura dos compósitos híbridos: a) CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42) e b) CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42) -----	136

FIGURA 70 – Imagens TIR do ensaio espectral para estimar a temperatura dos compósitos híbridos: a) CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42) e b) CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42)-----	137
FIGURA 71 – Espectro FTIR para resíduos de óleo de cozimento e para óleo de resíduo epoxidado -----	138
FIGURA 72 – Espectro FTIR referente à média dos espectros das amostras analisados para a composição DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula -----	140
FIGURA 73 – Taxa de queima (retardo a chama) dos corpos de prova: CP2 – D ; CP3 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 20) e CP4 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 20)-----	141
FIGURA 74 – Absorção de água dos corpos de prova dos compósitos híbridos -----	143

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – Classificação dos polímeros quanto ao comportamento mecânico -----	37
QUADRO 2 – Principais características de polímeros termoplásticos e termorrígidos -----	44
QUADRO 3 – Principais características dos tipos de agentes de cura -----	51

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Valores de densidade, propriedades mecânicas de fibras naturais e fibras convencionalmente utilizadas como reforço em compósitos -----	43
TABELA 2 – Propriedades típicas da Resina Epóxi – DGEBA -----	47
TABELA 3 – Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais. -----	56
TABELA 4 – Constituição mineral da casca de café, em relação à matéria seca -----	63
TABELA 5 – Especificações da resina epóxi do tipo DGEBA Araldite® GY-260-----	76
TABELA 6 – Especificações do endurecedor amínico cicloalifático Aradur® 965-----	76
TABELA 7 – Análise física/química da amina terciária DY062 -----	77
TABELA 8 – Descrição da composição básica da resina epóxi DGEBA – percentuais de cada componente para 100g -----	78
TABELA 9 – Elaboração e Conformação dos corpos de prova-----	86
TABELA 10 – Quantidades de reagentes a utilizar no procedimento de epoxidação -----	92
TABELA 11 – Quantidades de reagentes a utilizar no preparo de 100g da matriz epóxi -----	93
TABELA 12 – Parâmetros de temperatura operacional média do molde metálico e da estufa ----	95
TABELA 13 – Valores de viscosidade dinâmica, densidade e viscosidade cinemática para óleo residual e óleo residual epoxidado -----	111
TABELA 14 – Composição química das fibras de eucalipto, fração em massa seca (%) -----	115
TABELA 15 – Resultados da ANOVA para os valores médios das propriedades mecânicas ---	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIC - Associação Brasileira da Indústria de Café
ABIOVE - Associação Brasileira de Óleos Vegetais
CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento
CP - Corpo de Prova
DEMEC - Departamento de Engenharia Mecânica
DGEBA - Diglicidil éter de bisfenol A
DOP - DGEBA+OSRE+Partículas
DOPa - DGEBA+OSRE+Partículas alcalinizadas
EVA - Acetato de Vinila
GPa - Giga Pascal
IV - Índice Valores de Iodo
L/D - Comprimento e Diâmetro
MDF - Medium-Density Fiberboard
MDP - Medium Density Particleboard
me - Massa específica
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI - índice de fluidez
MO - Microscopia Óptica
MP - Matriz Polimérica
MPA - Mega Pascal
OSB - Oriented Strand Board
OSE - Óleo de Soja Epoxidado
OSRE - Óleo de Soja Epoxidado Residual
PA - Poliamida
PE - Polietileno
PET - poli(tereftalato de etileno)
PIB - Produto Interno Bruto
PN - Polímeros Naturais
PP - Partes em peso
PP - Polipropileno
PRF - Polímeros Reforçados com Fibras
PS - Poliestireno

PS - Polímeros Sintéticos

PTFE - poli(tetraflúor-etileno)

PVC - poli(cloreto de vinila)

RE- Resina Epóxi

RTM - Processo de injeção

SCM - Moldagem por compressão a quente

Td - Temperatura de decomposição

Tg - Temperatura de transição vítrea

TU% - Teor de umidade

NOMENCLATURA

A_f	Área superficial específica da carga [m ² /g]
b	Largura do corpo de prova [mm]
B_σ	Parâmetro de interação da interface matriz-carga [adimensional]
c	Comprimento [cm]
C	Fator de correção da peneira (1,0 ± 0,2) [adimensional]
D	Deflexão [mm]
d	Espessura do corpo de prova [mm]
d_t	Diâmetro [mm]
e	Espessura [cm]
E_1	Módulo de elasticidade do compósito reforçado com partículas [GPa]
E_c	Módulo de elasticidade de cada componente [GPa]
E_f	Módulo de elasticidade tangente [GPa]
E_f^*	Módulo de elasticidade da partícula [GPa]
E_m^*	Módulo de elasticidade da matriz [GPa]
l	Comprimento da fibra [mm]
L	Distância entre os apoios [mm]
l_a	Largura [cm]
l_c	Comprimento crítico de transferência [mm]
m	Massa [g]
M	Massa inicial da amostra [g]
P_r	Massa da partícula retida na peneira [g]
t_q	Tempo de queima [min]
V	Taxa de queima linear [mm/min]
V_v	Fração volumétrica de vazios [%]
W_f	Fração da fibra [%]
W_m	Fração da matriz [%]
x	Fração de massa da carga no compósito [%]
θ	Ângulo de contato [°]
θ^*	Ângulo de contato aparente [°]
ρ	Densidade [g/cm ³]
ρ_{ce}	Densidade real do compósito [g/cm ³]

ρ_{ct}	Densidade teórica dos materiais compósitos [g/cm ³]
ρ_f	Densidade da carga [g/cm ³]
ε_f	Deformação sob flexão [%]
σ_{yi}	Força da interação matriz-carga [MPa]
ν_f	Fração volumétrica da fase fibra [%]
ν_m	Fração volumétrica da fase matriz [%]
ν_p	Fração volumétrica da fase partícula [%]
r_c	Resistência ao cisalhamento interfacial da matriz [MPa]

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE QUADROS	15
LISTA DE TABELAS	16
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	17
NOMENCLATURA	19
1 INTRODUÇÃO	24
1.1. OBJETIVOS DO TRABALHO	29
1.1.1. Objetivo Geral.....	29
1.1.2. Objetivos Específicos.....	29
1.2. ORGANIZAÇÃO DA TESE	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1. Produção, uso e descarte de óleo de soja e resíduos de casca de café.....	31
2.2. Materiais Poliméricos.....	33
2.3. Compósitos.....	39
2.4. Matriz termorrígida - Resina Epóxi (RE).....	43
2.5. Óleo de Soja Epoxidado (OSE) e Óleo de Soja Residual Epoxidado (OSRE)	48
2.6. Cura ou Reticulação de resinas epóxi.....	50
2.7. Fibras e partículas lignocelulósicas como reforço em matrizes poliméricas.....	53
2.8. Constituição das fibras lignocelulósicas utilizadas como reforço em matrizes poliméricas..	58
2.9. Resíduos de casca de café	60
2.10. Estudos sobre o uso de reforço lignocelulósico em compósitos híbridos	64
2.11. Processamento de compósitos particulados de matriz termorrígida.....	70
2.11.1. Processos em molde fechado – Moldagem por compressão a quente (SMC).....	71
3 MÉTODOLOGIA	73
3.1. Sistematização do procedimento experimental	75
3.1.1. Caracterização e Preparação da matriz polimérica - Resina Epóxi DGEBA	75
3.1.2. Preparação do Óleo de Soja Residual Epoxidado (OSRE)	78
3.1.2.1. Processo de epoxidação via perácido formada <i>in situ</i>	79
3.1.2.2. Determinação de índice de iodo.....	79
3.1.2.3. Determinação da viscosidade	80
3.1.2.4. Ensaio de teor de cinzas	80
3.2. Caracterização da Casca de Café.....	80
3.2.1. Definição de massa e densidade.....	81

3.2.2.	Ensaio de teor de água.....	81
3.2.3.	Tratamento químico das partículas de Casca de Café	82
3.2.3.1.	<i>Alcalinização das partículas de casca de café</i>	83
3.3.	Caracterização por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - FTIR..	83
3.4.	Análise Termogravimétrica e Termogravimetria derivada	84
3.5.	Formulação.....	85
3.5.1.	Produção dos compósitos híbridos	87
3.5.1.1.	Preparação dos resíduos de casca de café.....	88
3.5.1.2.	Produção do óleo de soja residual epoxidado e da resina epóxi.....	90
3.5.1.2.1.	<i>Preparação do óleo de soja residual epoxidado</i>	90
3.5.1.2.2.	<i>Preparação da mistura resina epóxi e óleo de soja residual epoxidado (DGEBA-OSRE)</i> ..	92
3.5.1.2.3.	<i>Preparação da mistura resina epóxi reforçada com partículas de casca de café</i> ..	94
3.6.	Caracterização dos compósitos híbridos	97
3.6.1.	Massa específica dos compósitos	97
3.6.2.	Absorção de água	98
3.7.	Testes de caracterização mecânica	99
3.7.1.	Ensaio de resistência a tração	100
3.7.2.	Ensaio de flexão em três pontos	101
3.7.3.	Ensaio de impacto Izod	102
3.7.4.	Ensaio de Dureza Shore D.....	104
3.8.	Caracterização morfológica.....	104
3.8.1.	Microscopia óptica	104
3.8.2.	Microscopia eletrônica de varredura	105
3.9.	Caracterização térmica	106
3.9.1.	Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada	106
3.9.2.	Análise por Termográfica por Infra-vermelho (TIR).	107
3.10.	Caracterização físico-química	108
3.10.1.	Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FITIR)	108
3.10.2.	Ensaio de flamabilidade	108
3.10.3.	Ensaio de absorção de água.....	108
4	RESULTADOS	110
4.1.	Análise do teor índice de iodo.....	110
4.2.	Determinação da viscosidade	111
4.3.	Análise do teor de cinzas na matriz.....	111
4.4.	Caracterização e tratamento químico das partículas de casca de café.....	112
4.4.1.	Análise de tamanho e características geométricas das fibras	112
4.4.2.	Caracterização físico-química	114
4.4.2.1.	Ensaio de densidade	114
4.4.2.2.	Ensaio de teor de umidade.....	114

4.4.2.3.	Análise da composição química das fibras/partículas de casca de café	115
4.4.3.	Tratamento químico das fibras	116
4.4.3.1.	Alcalinização das partículas de casca de café	116
4.5.	Caracterização dos compósitos híbridos	117
4.5.1.	Densidade dos compósitos	118
4.5.2.	Comportamento mecânico dos compósitos	119
4.5.2.1.	Ensaio de tração	121
4.5.2.2.	Ensaio de flexão em três pontos	125
4.5.2.3.	Ensaio de impacto Izod	126
4.5.2.4.	Ensaio de dureza Shore D	128
4.5.3.	Análise microestrutural - Morfologia	129
4.5.3.1.	Microscopia óptica	129
4.5.3.2.	Microscopia eletrônica de varredura	130
4.5.4.	Caracterização térmica	132
4.5.4.1.	Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada - TGA.....	132
4.5.4.2.	Análise por Termografica por Infravermelho (TIR).	134
4.5.4.2.1.	<i>Ensaio de emitância normal</i>	134
4.5.4.2.2.	<i>Ensaio espectral para estimar a temperatura de painéis</i>	136
4.5.5.	Caracterização físico-química	138
4.5.5.1.	<i>Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR</i>	138
4.5.6.	Ensaio de flamabilidade	140
4.5.7.	Ensaio de absorção de água.....	142
5	CONCLUSÕES	144
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	146
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	147
	APÊNDICES	163
	APÊNDICE A – DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE DO ÓLEO DE SOJA	164
	APÊNDICE B – GRANULOMETRIA DAS PATÍCULAS DE CASCA DE CAFÉ.....	165
	APÊNDICE C – DENSIDADE DAS AMOSTRAS	166
	APÊNDICE D – PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS AMOSTRAS SOB TRAÇÃO	167
	APÊNDICE E – RESISTÊNCIA AO IMPACTO DAS AMOSTRAS	168
	APÊNDICE F – TESTE DE DUREZA SHORE D DAS AMOSTRAS	169
	APÊNDICE G – TAXA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS AMOSTRAS.....	170
	APÊNDICE H – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS TGA	171
	APÊNDICE I – PROJETO MATRIZ METÁLICA	172

1 INTRODUÇÃO

A sociedade moderna já está habituada a utilizar a versatilidade e conforto oferecido por materiais oriundos de materiais não renováveis, seja na forma de combustíveis e produtos químicos de uso diário ou como polímeros e resinas industriais. Mas esta percepção tem se alterado e atualmente ocorre a crescente e perene busca por novos materiais e tecnologias ambientalmente corretas, sendo imprescindível a formulação e caracterização de variadas condições de uso para estes novos produtos.

A reciclagem, a redefinição e a reutilização de materiais após sua utilização, são consideradas como uma forma de reduzir drasticamente o volume de resíduos e a demanda por matérias-primas virgens, encaixando-se assim no conceito de economia circular (SILVA *et al.*, 2021).

O desenvolvimento socioeconômico intenso tem incentivado a utilização de insumos renováveis que possam substituir, ao menos parcialmente, os materiais sintéticos de origem fóssil como petróleo, carvão e gás natural. Neste contexto, resinas derivadas de óleos vegetais surgem como solução para o mercado. O desenvolvimento de novos materiais identificados como sustentáveis favorece a proteção do meio ambiente, os chamados compósitos verdes, que são compostos de matrizes de origem vegetal e fibras naturais são importantes exemplos destes materiais (PENJUMRAS *et al.*, 2015; RAJAK *et al.*, 2019).

A utilização de resíduos orgânicos tem se destacado como uma maneira econômica, correta e sustentável de produção de uma variedade de materiais poliméricos com aplicações de engenharia. Muitos resíduos industriais e da agricultura possuem potencial para serem investigados a fim de avaliar a sua utilização em painéis compósitos em geral. O uso das fibras naturais como enchimento ou reforço para produtos poliméricos vem aumentando significativamente nas últimas décadas, e tem adquirido importância devido a fatores como o alto preço das fibras sintéticas e à busca crescente por materiais de baixo custo e que sejam provenientes de fontes renováveis (DA SILVA *et al.*, 2022).

Com isso, o fator ambiental merece destaque, pois além do aproveitamento de um resíduo, outrora descartado, também é favorecida a diminuição da extração de uma matéria prima natural. Define-se como biomassa de resíduos agroflorestais aquela constituída por todo material que é deixado no campo no processo de colheita das culturas, sendo formada por palhas, caules e folhas em geral. Existem também os resíduos agroindustriais, que são resultantes do processo de

beneficiamento de algumas culturas, tendo-se como exemplos a casca de café, de arroz e o caroço do algodão, dentre outras (GAETE; TEODORO, e MARTINAZZO, 2020).

O setor do agronegócio no Brasil tem grande importância no cenário nacional e internacional. No ano de 2021 o Produto Interno Bruto (PIB) do agronegócio correspondeu a 27,4% do PIB brasileiro, sendo a agricultura responsável por 14,68% daquele resultado e a cafeicultura com participação de R\$ 42.598 bilhões no PIB, onde contribuiu com 5,3% do faturamento total das lavouras, que foi de R\$ 756 bilhões em 2021, somente a safra de café produzido teve um volume total da ordem de 47,7 milhões de sacas de 60 kg (GALEANO, 2021 e CONAB, 2021).

O Brasil é o maior produtor, exportador e consumidor de café no mundo, desta forma, a geração de resíduos sólidos do beneficiamento do café no país é extremamente elevada. O volume de resíduos gerados pela cadeia produtiva do café tem aumentado ao longo dos anos. Calcula-se que a produção de 1 tonelada de café pode gerar algo em torno de 600 kg a 900 kg de resíduos, o que resulta na geração de aproximadamente 2,4 milhões de toneladas de resíduos do café no Brasil por safra. Apesar do volume gerado, hoje, apenas uma parcela dos resíduos de café é destinada para produzir adubo orgânico, à indústria de alimentação animal e, principalmente, para a queimada e geração de energia. Porém, o volume muito elevado destes resíduos associado ao seu subaproveitamento, representa um risco para o meio ambiente (STROUB, 2021 e DA GRAÇA; CALDAS, 2017). Assim é preciso pensar no desenvolvimento de novas tecnologias baseadas nos conceitos de economia circular e do reaproveitamento de resíduos, torna-se indispensável.

No campo dos polímeros e resinas, se faz necessário diferenciar um do outro. Em termos químicos, resinas e polímeros são elementos diferentes sendo que as resinas tem estrutura molecular compostas, enquanto os polímeros são macromoléculas. Outra diferença são que as massas moleculares das resinas e polímeros são bem diferentes, as resinas tem peso molecular menor do que os polímeros (POSADA; MONTES-FLOREZ, 2022). Os polímeros podem ser divididos em dois grandes grupos: primeiro grupo dos Polímeros Naturais (PN) que são macromoléculas sintetizadas ao longo do crescimento de organismos vivos por meio de reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros, essas macromoléculas têm sido amplamente utilizadas no desenvolvimento de biomateriais em função da grande disponibilidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e não-toxicidade. O segundo grupo, o dos Polímeros Sintéticos (PS) que são usados em diversas aplicações industriais, por suas propriedades que podem ser controladas e conforme a rota sintética aplicada a sua produção. As propriedades de cristalinidade, transição vítrea, massa molar, temperatura de fusão e a formação

de grupos laterais, são definidas a partir das condições de reação, dos monômeros utilizados, dos agentes iniciadores e aditivos empregados (ALAVUDEEN, 2015).

Os materiais poliméricos podem ser classificados em relação ao seu meio de fabricação, o comportamento térmico e o comportamento mecânico. As resinas se dividem em dois grupos de acordo com suas características de comportamento térmico (fusão e derretimento), “as resinas termoplásticas e as resinas termofixas/termorrígidas”, separados de acordo com a Matriz Polimérica (MP) sendo: resina poliéster; resina vinil éster; resina epóxi; polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), acetato de vinila (EVA); poliamida (LOTFI *et al.*, 2019).

Dentre as resinas termofixas, as resinas epóxi ou epoxídicas como são conhecidas, segundo Mallick (2008), são resinas termorrígidas de alto desempenho em que há ao menos dois grupos epóxis terminais, compostos por um átomo de oxigênio ligado a dois de carbono. Antes do processo de cura, tem-se um líquido orgânico e viscoso de baixa massa molecular.

Por sua vez Barcelos *et al.* (2022) relata o aumento do interesse em resíduos orgânicos vegetais como linho, sisal, juta, cânhamo, bambu, fibra de coco, bagaço de cana, casca de arroz, casca de amendoim, casca de banana e casca de café para serem utilizadas como reforço de matrizes poliméricas para substituir as fibras sintéticas mais utilizadas como as de vidro, carbono e aramida, que são produtos derivados de petróleo. As fibras vegetais são ricas em lignina, hemicelulose e celulose que podem aumentar a interação de partículas com a matriz polimérica e mudar as características mecânicas dos compósitos, além de apresentar baixa densidade, não serem tóxicas, ter baixa abrasividade em relação aos equipamentos de transformação, custos mais baixos, serem renováveis e fácil disponibilidade (BARCELOS, 2022; PIZZI *et al.*, 2020).

Mas, vale ressaltar que em diversos estudos já realizados, as discussões sobre a fibra e os meios de aproveitamento das cascas do café ainda são bastante escassas porém, muito se pesquisou sobre a polpa da fruta do café (*Coffea*), o seu beneficiamento e aproveitamento no gênero alimentício (DA COSTA *et al.* 2016). Diante disto, a abordagem quanto ao uso das fibras da casca de café como fase dispersa na formação de compósitos com uma matriz polimérica se mostra promissora.

Compósitos são materiais resultantes da combinação de dois ou mais constituintes, insolúveis entre si, que resultam em um material que contém propriedades que seus constituintes não possuem separadamente. Os Materiais Compósitos tem sua composição formada por uma fase contínua denominada como matriz que é responsável pela aglutinação do reforço e distribuição de esforços. A outra fase identificada fase dispersa, reforço ou cargas, tem distintas composições

de estruturas e/ou propriedades, possui como função principal fornecer resistência ao esforço aplicado. Para os compósitos com matriz polimérica, os materiais são obtidos pela combinação de um polímero com um agente de reforço, sendo a adição do reforço normalmente responsável por uma melhora em suas propriedades mecânicas. As propriedades dos materiais compósitos podem apresentar balanceamento entre as propriedades dos elementos que o constituem, que resultará em um material com propriedades superiores ao da fase matriz (ASM, 2001; SUKANTO, 2021).

Mediante o aumento dos padrões de consumo atuais, conforme descrito por Souza *et al.* (2021), um dos maiores problemas a ser enfrentado pela sociedade moderna é a geração crescente de resíduos. Assim, parte desses resíduos, sejam agrícolas ou urbanos, é descartada de forma inadequada, ao invés de serem reutilizados como matéria-prima ou serem reinseridos no processo produtivo. Como afirmação a esta situação, sem a destinação correta pós uso, apenas um litro de óleo residual de cozinha é capaz de contaminar um milhão de litros de água, o suficiente para o uso de uma pessoa durante quatorze anos, pois o óleo impede que haja troca de oxigênio, matando seres vivos, plantas e microrganismos. Além disso, quando derramado no solo, pode provocar a impermeabilização, podendo ocasionar enchentes (ZUCATTO, WELLE e SILVA, 2012; SOUZA *et al.*, 2021).

Segundo Lopez *et al.* (2020), o efeito ambiental do descarte indiscriminado de polímeros tem exigido esforços para reduzir seus impactos o que tem levado ao desenvolvimento de novos materiais ou produtos poliméricos. Outro fator é o crescente interesse em materiais renováveis e subprodutos como óleos e polímeros de origem vegetal para reduzir a dependência de produtos derivados de petróleo. O uso e a aplicação de reforços como cargas orgânicas ou lignocelulósicas em diferentes formulações de compósitos poliméricos reciclados, são propostas alternativas para desenvolver materiais que atenderão a maioria das exigências técnicas para aplicações de engenharia. Em função disso, nos últimos anos, tem surgido grande interesse em desenvolver compósitos com reforços diversos, em especial com resíduos orgânicos com apelo ambiental, tendo como resultado a redução do desperdício de materiais nobres, pois o descarte exige planejamento e execução com custos elevados, bem como o monitoramento das áreas de depósito (ZAABA e ISMAIL, 2019).

Os resíduos oriundos da produção cafeeira como a casca de café, compreende materiais com reduzido valor comercial associado a um acúmulo elevado nas lavouras e na indústria, geralmente sua utilização está restrita à produção de energia, devido aos elevados custos de coleta, secagem, processamento, armazenamento e transporte, resultado da falha e ineficiência no gerenciamento do sistema de resíduos sólidos (DA GRAÇA; CALDAS, 2017). Outro problema ambiental a ser

mitigado são os rejeitos da indústria de extração e beneficiamento de óleos vegetais no Brasil, como o óleo de soja, principalmente o residual após seu uso. A contaminação do meio ambiente por descarte irregular do óleo de soja residual poderá ser reduzida com a destinação correta deste resíduo, ou seja, reinserindo-o na cadeia produtiva, utilizando-o na produção de outros produtos como matéria prima ou como coadjuvante. Uma possibilidade concreta para reduzir parte destes problemas mencionados está em aproveitar estes materiais em processos fabris com matrizes poliméricas, de modo a aplicar melhor as propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas destes compósitos (SOUZA *et al.*, 2021; ZUCATTO, WELLE e SILVA, 2012).

A motivação e justificativa deste trabalho está na preparação e avaliação de um novo compósito híbrido com maior valor agregado, na forma de painéis compósitos constituídos de resíduos lignocelulósicos e misturas de resinas epóxi sintética e de óleo vegetal residual epoxidado, que são materiais de baixo custo, aplicados no reforço da matriz polimérica reciclável que podem ser direcionados a diversos fins, como indústrias automotivas, de mobiliários urbanos e da construção civil.

O resultado da presente pesquisa apresenta a originalidade de propor um compósito elaborado por partículas naturais oriundas dos resíduos da casca de café para o reforço de uma matriz polimérica elaborada por misturas de resinas epóxi sintética e de óleo de soja residual epoxidado. Os compósitos de fibras naturais têm sido estudados por diversos pesquisadores e grupos de pesquisa, porém, geralmente esses estudos se resumem a estudar tais compósitos na forma de partículas isoladas, fibras longas e curtas ou em tecidos artesanais associadas a resíduos termoplásticos. Assim, têm-se como centro desta pesquisa o desenvolvimento deste material compósito, estrutural, com resíduos de cascas de café, impregnado com resinas epóxi, com ênfase na avaliação das interfaces entre resina, carga orgânica, relacionando estas características com o comportamento mecânico resultante.

Embora os resíduos de casca de café e de óleo de soja residual epoxidado apresentarem potencial de utilização como material de reforço em resinas epóxi, até o presente momento não foram, apesar do vasto levantamento, encontrados estudos dessa aplicação na literatura, como foi possível encontrar estudos com outros resíduos lignocelulósicos. Por este motivo, este trabalho visa o desenvolvimento de compósitos poliméricos, utilizando resinas epóxi sintética e óleo vegetal residual epoxidado, com a incorporação de partículas de casca de café como elemento de reforço para estes materiais.

1.1. OBJETIVOS DO TRABALHO

1.1.1. Objetivo Geral

A presente proposta tem por objetivo descrever a produção e caracterização de painéis compósitos constituídos de resíduos lignocelulósicos e misturas de resinas epóxi sintética e de óleo vegetal residual epoxidado, investigar o aprimoramento das propriedades da matriz epóxi com fibras da casca de café e óleo residual epoxidado.

1.1.2. Objetivos Específicos

Para conclusão do objetivo geral, os objetivos específicos foram propostos e examinados:

- 1) Preparar e caracterizar as fases dispersas em matriz epóxi sintética e de óleo vegetal residual epoxidado, sendo as partículas de casca de café não tratadas e tratadas com hidróxido de sódio (NaOH) e analisadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria (TGA);
- 2) Caracterizar o óleo vegetal residual epoxidado utilizado como elemento constituinte da matriz referência na preparação e avaliação dos compósitos híbridos, por meio das técnicas de termogravimetria (TGA), espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e índice de fluidez (MFI);
- 3) Preparar e produzir painéis compósitos híbridos pelo processo de termo cura por pressão em molde metálico em composições variáveis das fases dispersas em matriz orgânica, além de estudar, caracterizar e analisar o comportamento das partículas de casca de café nas propriedades térmicas, físico-químicas, reológicas, mecânicas e morfológicas dos compósitos elaborados, assim como, a taxa de reação ao fogo e absorção de água;
- 4) Estudar e identificar as formulações de interesse com propriedades mecânicas superiores utilizando avaliação estatística por análise de variância (ANOVA).

1.2. ORGANIZAÇÃO DA TESE

A tese está estruturada com as seguintes seções:

- 1 INTRODUÇÃO** - É apresentada a contextualização do problema, a justificativa e os objetivos do estudo desenvolvido.

- 2 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** - É apresentado os principais aspectos teóricos que darão suporte ao presente estudo para fundamentação dos resultados obtidos.
- 3 **METODOLOGIA** – Na apresentação da metodologia são descritos os materiais e procedimentos metodológicos para o desenvolvimento e caracterização dos painéis compósitos constituídos de resíduos lignocelulósicos e misturas de resinas epóxi sintética e de óleo vegetal residual epoxidado.
- 4 **RESULTADOS** – Procedeu-se a caracterização dos materiais, análise sistemática das informações, onde os dados convergentes e/ou divergentes apurados na pesquisa foram examinados de modo a descrever os incrementos apurados nas propriedades dos compósitos preparados, avaliação e análise estatística dos materiais compósitos híbridos.
- 5 **CONCLUSÕES** - As conclusões para os objetivos do trabalho foram apresentadas, pontuando as contribuições mais relevantes após análise e discussão dos resultados.
- 6 **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS** - As sugestões para continuidade do trabalho em etapas posteriores são listadas.

Ao final são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas como fundamento para discussão dos dados experimentais.

Conforme o planejamento da pesquisa, a presente tese corrobora para se compreender o comportamento funcional de partículas lignocelulósicas de casca de café incorporadas à matriz polimérica formada pela mistura de resinas epóxi sintética e de óleo vegetal residual epoxidado. A escolha dos materiais, tratamentos e métodos de fabricação explorados se justificam na produção de compósitos de baixo custo, ecologicamente ambientalmente corretos e aplicáveis a novos nichos de mercado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste segundo capítulo é apresentada uma descrição sobre as potencialidades e dificuldades para obtenção de compósitos híbridos para aplicações multifuncionais. O levantamento bibliográfico foi feito de forma sistemática, desenvolvida com produção científica indexada. Este método, a revisão sistemática da literatura, é um estudo que tem o objetivo de reunir pesquisas e discussões científicas semelhantes de vários autores e autoras sobre o mesmo tema e realizar uma análise.

Diversos estudos foram revisados levando-se em conta a atual disponibilidade de matérias-primas dos resíduos de óleo vegetal residual e de resíduos de casca de café para a preparação de materiais conjugados com base na origem, características e processamento, além dos tratamentos com álcali em fibra vegetal na conformação de compósitos poliméricos reforçados com carga lignocelulósicas

2.1. Produção, uso e descarte de óleo de soja e resíduos de casca de café

Em 2020 o Brasil colheu aproximadamente 125 milhões de toneladas de soja. Deste montante foram processadas 46,8 milhões de toneladas, ou seja 37% do volume em solo nacional. A outra parte foi destinado a exportação na forma de grãos e uma pequena fração ficou como estoque regulador para o próximo ano. Parte desse volume, ficou no Brasil para o consumo doméstico e o restante foi exportado, sendo a União Europeia o principal destino (FREITAS; XAVIER; GUARIEIRO, 2021). O rendimento médio da soja brasileira é de 77% farelo, 20% de óleo e 3% de casca (Figura 1). Segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais - ABIOVE, a projeção da safra 2022-2023 no país deverá ser de 10,05 milhões de toneladas de óleo de soja, das quais a maior parte, 88%, é voltada ao mercado interno (ABIOVE, 2022).



FIGURA 1 - Cadeia do óleo de soja no Brasil
 FONTE – Adaptado de Associação Brasileira de Óleos Vegetais – ABIOVE (2022)

No segmento de refino, a capacidade instalada no Brasil apresentou um crescimento de 3,2%, somando 8 milhões de toneladas/ano. Já a atividade de envase cresceu 5,4%. Esse volume gigantesco de produção de óleo de soja reflete nas questões de descarte e reuso deste material. Diante disto, o setor trabalha em projetos que têm como objetivo conscientizar a sociedade sobre a importância da separação e descarte correto do óleo usado e os benefícios da sua reciclagem para o meio ambiente e o bem-estar da população, visto que o reuso e a reciclagem do óleo de soja residual tem pouca representatividade na cadeia de valor da soja (ABIOVE, 2020).

Outro importante tipo de resíduos são as biomassas muito utilizadas como combustíveis sólidos que podem ser empregados diretamente na condição em que se encontram, ou ainda ser transformados em partículas menores, como cavacos ou serragem, de modo a serem empregados em diversos processos produtivos, como por exemplo, na geração de energia. Dentre as culturas que geram um grande volume de resíduos durante a sua produção e que chama a atenção é o cultivo de café, onde Brasil é o maior produtor mundial. Os cafezais geram uma quantidade de resíduos significativa, aproximadamente de 45% a 50% do total do café colhido vira resíduos, o que torna a palha e a casca de café uma fonte de recurso natural, com potencial de ser utilizada para o desenvolvimento de produtos ecologicamente corretos, além da geração de energia (DA GRAÇA.; CALDAS, 2017).

A cadeia produtiva do café é representada na Figura 2.

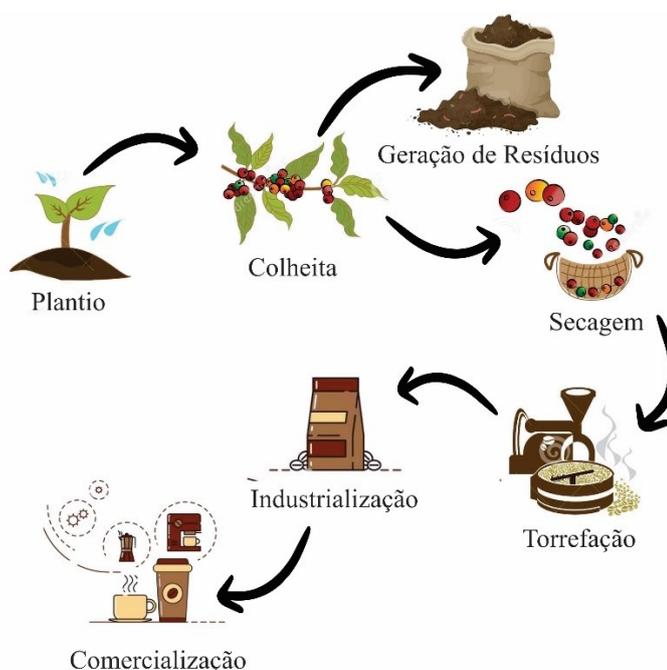


FIGURA 2 - Cadeia produtiva do Café
FONTE – Adaptado de Associação Brasileira da Indústria de Café – ABIC (2020)

Como descrito por Da Graça a Caldas (2017), cerca de 45% a 50% do café beneficiado é descartado na forma de resíduo (casca e polpa), é possível estimar o total de resíduos gerado na produção agrícola e estabelecer qual o destino correto a ser dado aos resíduos na sua totalidade, incluindo resíduos gerados durante o beneficiamento no campo e na indústria, referentes aos níveis geração primário e secundário. Com estes quantitativos de resíduos gerados é possível criar ações para promover uma solução sustentável para que o ciclo de produção do café possa ter benefícios do início ao fim e oferecer garantias ao consumidor de cafés que estes são produzidos com regras que preservam o meio ambiente e respeitam o produtor (HICKS, 2017 e ABIC, 2020).

Com foco na correta utilização dos resíduos estudados, os materiais residuais apresentados são largamente produzidos e com baixíssimo valor agregado, podem retornar ao ciclo produtivo devido às vantagens econômicas (preço), ecológicas (comportamento de reciclagem) e técnicas (disponibilidade de produção). Nesta tese foram utilizados a mistura de resíduos de óleo de soja pós-consumo e resíduos de casca de café para a produção de novos painéis manufaturados, conforme descrito no item 3.6.

2.2. Materiais Poliméricos

Atualmente tem-se convencionado definir como Materiais Poliméricos ou apenas Plásticos, as substâncias químicas, sejam de origem natural, sintética e ou as suas combinações que podem ser moldados, de peso reduzido e elevada resistência. Esses materiais aos quais sejam analisadas por meios químicos específicos, tem como característica principal a presença de grandes moléculas (macromoléculas), formadas pela repetição de pequenas moléculas (monômero) que pertencem a um grupo de produtos classificados como POLÍMEROS (ALMAADEED, PONNAMMA e EL-SAMAK, 2020).

A palavra Polímero vem do idioma grego e significa **POLI** = muito e **MERO** = partes iguais. As reações para a obtenção dos polímeros, seja sintético e/ou suas combinações com os naturais, são as mesmas, chamadas de reação de Polimerização por adição, por condensação, incorporação formando uma cadeia polimérica. Os Monômeros são blocos de construção de polímeros. São moléculas simples ou complexas, podem ocorrer ligações duplas ou algum grupo funcional como -OH, -NH₂, -COOH (RODRIGUEZ *et al.*, 2003).

A cadeia polimérica é composta pela repetição dos Meros resultante da polimerização que é a reação química que provoca a combinação de um grande número de moléculas de monômeros para formar uma macromolécula. O grau de polimerização, representado na Figura 3, é dado pelo número de unidades repetitivas dos Meros resultando na cadeia será representada pela unidade repetida n vezes (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001; RODRIGUEZ *et al.*, 2003)

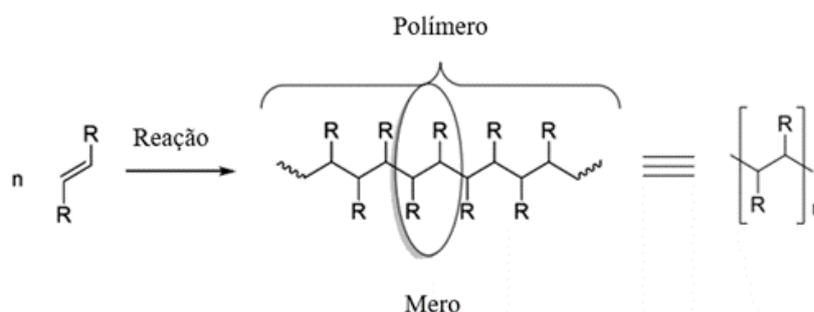


FIGURA 3 - Diagrama esquemático da reação de polimerização
 FONTE - LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001

Os polímeros são materiais com extrema versatilidade e com propriedades únicas, isso facilita a sua aplicação em áreas muito diversas. Conceitualmente, pode-se diferenciar as resinas dos polímeros por sua estrutura, quimicamente são diferentes porque as resinas são elementos compostos, enquanto os polímeros tem uma estrutura na forma de uma macromolécula. Outra característica refere-se ao peso molecular das resinas e polímeros. As resinas tem peso molecular menor que o peso dos polímeros. Estes materiais consistem em estruturas formadas por moléculas de encadeamento, porém, os polímeros terem cadeias mais longas do que as resinas. Podem ser elaborados de forma natural ou sintética (TYMRAK, KREIGER e PEARCE, 2014).

Os polímeros são classificados em dois tipos especificamente, a Natural ou biopolímero e o Sintético. Os polímeros naturais tem origem em seres vivos, sejam animais ou vegetais, são encontrados na natureza e não fabricados pelo homem, estes materiais que são constituídos de macromoléculas, como por exemplo, a celulose, a quitina, o amido, o poli(βhidroxibutirato). Os polímeros de origem sintética têm origem principalmente na utilização do petróleo, são produzidos através da síntese química, como por exemplo o poli(cloreto de vinila) - PVC, o poli(tetraflúor-etileno) - PTFE, o poli(tereftalato de etileno) - PET (RAVVE, 2012; ALMAADEED, PONNAMMA e EL-SAMAK, 2020).

As propriedades dos polímeros são definidas pelo seu tipo de cadeia molecular. Nos polímeros de cadeia linear, o empacotamento das cadeias ocorre de forma mais eficiente do que nos polímeros

de cadeias ramificadas. Essas interações intermoleculares tem a função de manter as cadeias dos polímeros lineares agrupadas e conferem a eles maior cristalinidade e maior resistência (SU, 2013; RAVVE, 2012). Em um polímero com a presença de ligações cruzadas entre as macromoléculas, amarra as cadeias umas às outras, aumentando muito a resistência mecânica e tornando o polímero um sólido muito rígido, infusível e insolúvel. Já os polímeros ramificados, tem a presença de ramos laterais, o que dificulta a interação das cadeias poliméricas, diminui a proximidade intermolecular, o que resulta na redução da cristalinidade do polímero e altera suas propriedades mecânicas. Finalmente os polímeros com ligações em rede, estes polímeros que têm monômeros multifuncionais com três ou mais ligações covalentes ativas, formando uma rede tridimensional. (SU, 2013; RODRIGUEZ *et al.*, 2003).

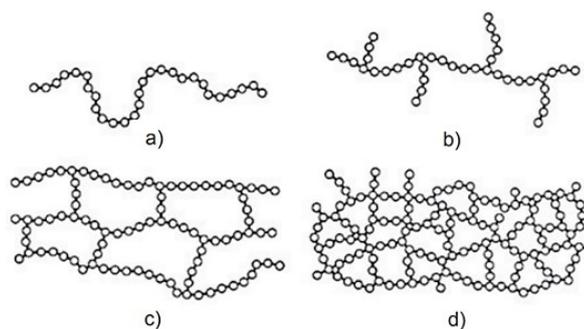


FIGURA 4 - Representação das diferentes estruturas moleculares dos polímeros: a) polímero linear, b) polímero ramificado, c) polímero com ligações cruzadas, e d) polímero de rede
 FONTE - SU, 2013 e RODRIGUEZ *et al.*, 2003

Os polímeros, em função da disposição das moléculas podem se apresentar em estado amorfo ou em estado cristalino, porém, a maioria dos materiais poliméricos apresenta a sua estrutura parcialmente amorfa ou cristalina. No caso dos polímeros amorfos ocorre uma disposição desordenada das moléculas; no segundo, há uma ordenação tridimensional, isto é, existe cristalinidade. Estes materiais tem aparência transparente e exibem propriedades vítreas, duras e quebradiças. Para os polímeros em estado cristalino, a cristalinidade confere a estes materiais maior densidade, maior resistência e menor dureza, isso ocorre devido ao empacotamento das macromoléculas. Porém, os polímeros cristalinos são geralmente chamados polímeros semicristalinos porque todos os polímeros cristalinos contêm quantidades consideráveis de um material amorfo, conforme demonstrado na Figura 5.

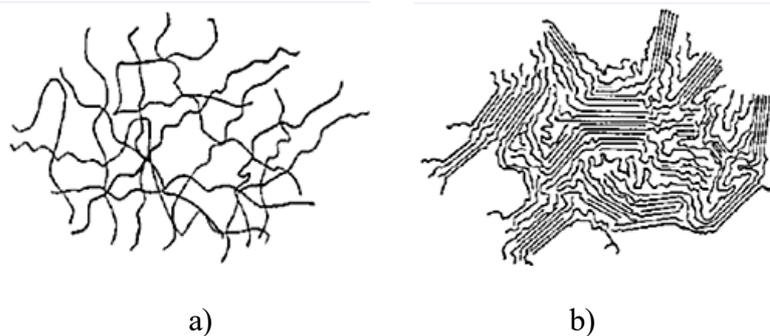


FIGURA 5 - Estrutura molecular dos polímeros a) Amorfo e b) Cristalino
 FONTE - LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001

Os polímeros podem ser classificados conforme o seu comportamento mecânico, sendo plásticos, elastômeros ou fibras. De acordo com as características de solubilidade e fusibilidade, os polímeros podem ser classificados em termoplásticos ou termorrígidos.

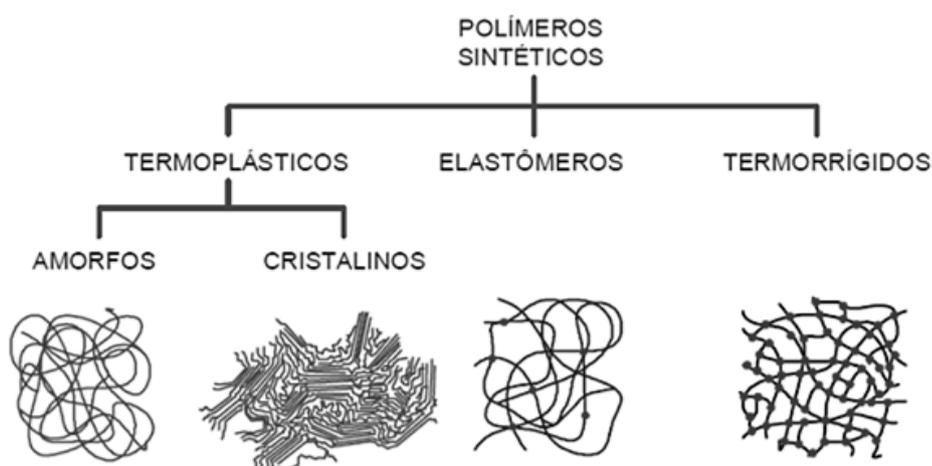


FIGURA 6 – Classificação dos polímeros de acordo com sua estrutura intermolecular
 FONTE - LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001.

Os materiais plásticos são polímeros que se apresentam como sólidos em seu estado final, que durante o seu processamento, tornam-se fluidos e moldáveis por ação isolada ou conjunta de condições próprias de calor e pressão. Os Elastômeros são polímeros com a capacidade de deformação em temperatura ambiente e retornam ao seu estado original ao final do esforço de deformação aplicado a ele. Esta característica de flexibilidade ocorre porque suas cadeias poliméricas apresentarem baixa densidade de ligações cruzadas. Já as fibras compreendem o grupo de materiais poliméricos que têm elevada razão entre o comprimento e as dimensões laterais, tem como característica as cadeias lineares orientadas longitudinalmente (RAVVE, 2012; SU, 2013).

Segundo Santos (2014), os materiais poliméricos, em suas diferentes classificações, apresentam características específicas como:

- ✓ Serem mais leves que metais ou cerâmicas, como exemplo o Polietileno (PE) que é três vezes mais leve que o alumínio e oito vezes mais leve que o aço, porém com baixa resistência a fratura quando comparados a estes materiais;
- ✓ Apresentarem propriedades mecânicas próprias como a alta flexibilidade e resistência ao impacto;
- ✓ Serem processados a baixas temperaturas de conformação de peças por requer aquecimento entre 250 e 400°C;
- ✓ Baixa condutividade elétrica, baixa condutividade térmica e maior resistência a corrosão;
- ✓ Apresentam alto coeficiente de dilatação, podem ser combustíveis, ou capazes de alimentar vagarosamente a combustão do material;
- ✓ Possibilitam o ajuste fino de suas propriedades através da aplicação de aditivos.

Os materiais poliméricos estão cada vez mais presentes dia-a-dia da indústria e do comércio, sendo os principais polímeros utilizados o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e o policloreto de vinila (PVC), estes materiais são empregados nos mais diversos produtos industrializados (SANTOS, 2014). No Quadro 1 é apresentado a classificação dos polímeros quanto ao comportamento mecânico.

QUADRO 1

Classificação dos polímeros quanto ao comportamento mecânico

TIPOS	CARACTERÍSTICAS	EXEMPLOS
Termoplásticos	Podem ser fundidos, suas cadeias encontram-se separadas. Ao serem aquecidos, as cadeias poliméricas podem deslizar uma sobre as outras possibilitando que o sólido possa ser derretido.	CDs, garrafas PETs.
Termofixos ou termorrígidos	Quando aquecidos, não sofrem fusão e sim, decomposição. Esses polímeros possuem cadeias poliméricas interligadas, o que os impedem de derreter.	Caixa d'água, tomadas.
Elastômeros	É uma classe intermediária entre os termoplásticos e termofixos. Não são fusíveis, porém apresentam alta elasticidade, não sendo rígidos como os termofixos.	Pneus, mangueiras.

FONTE – Adaptado de SU (2013) e SANTOS (2014).

Os polímeros termoplásticos fundem por aquecimento e solidificam por resfriamento, em um processo reversível. Ocasionalmente, podem ser também dissolvidos em solventes apropriados para serem processados. Devido a estas características, os termoplásticos podem ser submetidos a muitos ciclos de aquecimento e resfriamento sem apresentar nenhuma degradação o que permite facilmente a sua reciclagem (KOLTZENBURG, MASKOS, NUYKEN, 2017; EYERER, 2020).

Os polímeros termorrígidos ou termofixos quando submetidos ao aumento de temperatura ou outra forma de tratamento, adquirem uma estrutura reticulada, desta forma, após a cura mesmo sendo aquecidos não apresentam amolecimento com o aumento da temperatura, isso ocorre devido a apresentarem molecularmente uma estrutura tridimensional com cadeias poliméricas muito rígidas e com ligações cruzadas com uniões covalentes o que os torna infusíveis. (HEMAIS, 2013; EYERER, 2020).

Os Elastômeros é a Classe intermediária entre os termoplásticos e os termorrígidos, não são fusíveis, mas apresentam alta elasticidade, não sendo rígidos como os termofixos. A reciclagem é mais complicada em função da incapacidade de fusão (HEMAIS, 2013; SANTOS, 2014 e EYERER, 2020).

O comportamento mecânico dos polímeros é muito característico e é determinado pelas suas estruturas moleculares. Dentre os ensaios mais relevantes e comumente utilizado, estão os ensaios de tensão e deformação para determinar as características dos polímeros (Figura 7).

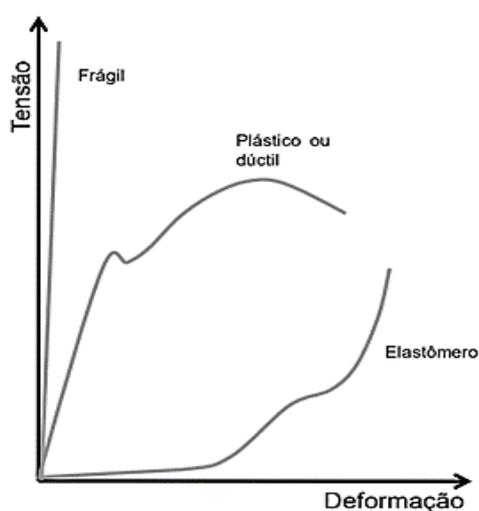


FIGURA 7 – Propriedades mecânicas dos Polímeros retratadas em ensaios de tensão-deformação.

FONTE – LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001.

Segundo Santos (2014), a caracterização das propriedades mecânicas dos polímeros, ocorre a partir de três principais fatores: Rigidez, Tenacidade e Resistência. A Rigidez está associada a mobilidade das cadeias poliméricas no estado sólido, sendo os mesmos fatores que influenciam na dilatação térmica; A Tenacidade é a propriedade associada a quantidade de energia necessária para produzir uma fratura no material submetido a um esforço externo; e a Resistência que pode ser medida a longo e curto prazo, a esforços estáticos ou dinâmicos e a ocorrência de impacto. (SANTOS, 2014).

2.3. Compósitos

Os compósitos, conforme descrito pela norma ASTM D3878 (2007), são definidos como um sistema formado por duas ou mais fases constituintes de composições e estruturas distintas, são insolúveis entre as partes e são separados por uma interface com propriedades superiores que não se encontram em cada um dos materiais isoladamente.

A fase contínua que é a matriz, tem a função principal de transferir as tensões de reforço além de envolver a fase dispersa, protegendo-a contra ataques mecânicos, de umidade, químicos e orgânicos, além de dar forma ao material compósito final. A fase dispersa, reconhecida como reforço ou carga, é responsável por absorver as cargas mecânicas aplicadas sobre o compósito, além de prover a rigidez e a resistência mecânica aos compósitos (BLEDZKI e GASSAN, 1999; SAXENA *et al.*, 2011).

Para fundamentar o comportamento dos materiais compósitos tem-se como base o princípio da ação combinada das propriedades da matriz/carga ou reforço, e da interface entre as duas fases constituintes (MIRACLE *et al.*, 2017). Segundo Cech, Palesch e Lukes (2013), as fases constituintes são duas, a fase contínua ou matriz e a fase dispersa (reforço ou carga), representadas na Figura 8.

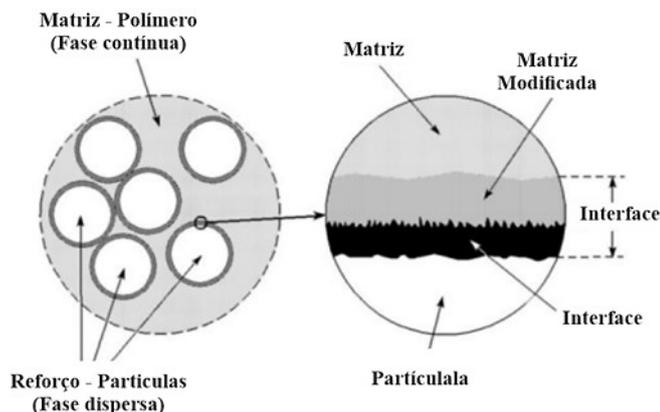


FIGURA 8 – Fases de interação dos materiais compósitos.
 FONTE – Adaptado de CECH, PALESCH, LUKES, 2013.

Para a produção de materiais compósitos é considerado a utilização de materiais produzidos artificialmente e de materiais naturais (matriz orgânica) para aplicações diferentes utilizadas em diversos setores da indústria, como embalagens, construção civil, indústria automotiva, aeronáutica, entre outras. As fibras e partículas naturais são utilizadas na construção e em aplicações estruturais, porém, recentemente, alguns produtos e resíduos celulósicos têm sido usados como cargas em polímeros para reduzir custos e conferir algumas propriedades desejáveis (SANJAY *et al.*, 2018).

As propriedades dos materiais compósitos podem apresentar balanceamento entre as propriedades dos elementos que o constituem, que resultará em um material com propriedades superiores ao da fase matriz (MIRACLE *et al.*, 2017). A Figura 9 mostra uma classificação quanto aos tipos e formas de materiais que podem constituir um compósito.

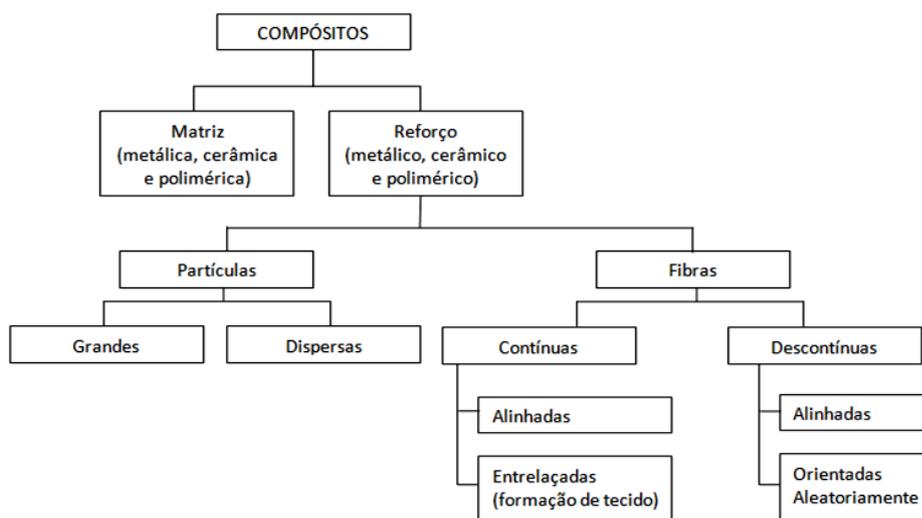


FIGURA 9 – Classificação dos materiais compósitos.
 FONTE – MIRACLE *et al.*, 2017.

O que define as propriedades mecânicas dos compósitos é sua estrutura nas suas fases constituintes, as frações mássicas dos componentes, a geometria da fase dispersa como forma das partículas, o tipo, tamanho, a distribuição e orientação, outro fator importante é o percentual de mistura dos componentes, assim como do nível de adesão entre as fases. Conforme apresentado na Figura 10, a estrutura das fases em função da orientação das partículas define suas propriedades mecânicas (CLYNE, HULL, 2019).

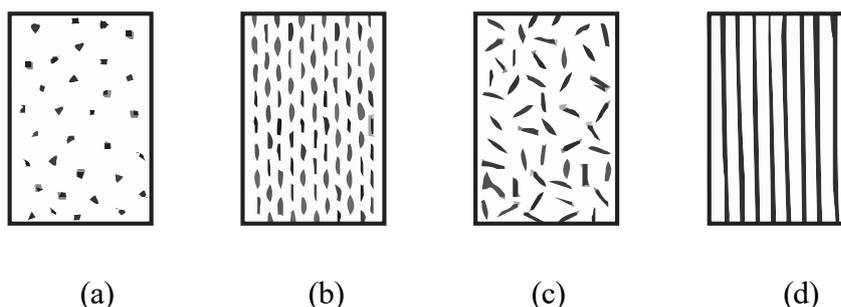


FIGURA 10 - Representação dos materiais compósitos por orientação das partículas. (a) Particulado aleatoriamente; (b) fibras descontinuas unidirecionais; (c) fibras descontinuas aleatoriamente alinhadas e (d) fibras contínuas unidirecionais.

FONTE: Adaptado de CLYNE, HULL, 2019.

Os materiais compósitos também podem ser identificados com base no material da matriz polimérica, divididos em três diferentes grupos sendo: I - Compósitos de Matriz de natureza orgânica (polimérica), II. Compósito de matriz metálica e III. Compósito de matriz cerâmica, conforme mostrado na Figura 11 (YANGA *et al.*, 2012).

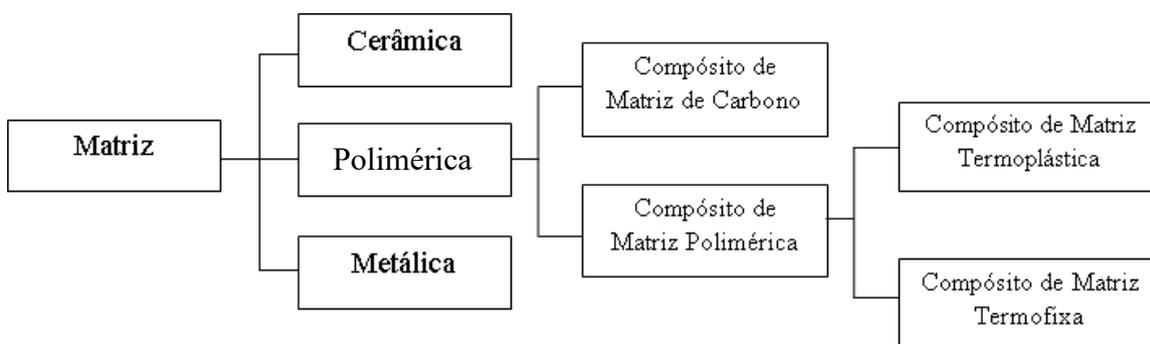


FIGURA 11 - Classificação dos materiais compósitos quanto à matriz.

FONT - YANGA *et al.*, 2012.

O uso de Polímeros Reforçados com Fibras (PRF) pela indústria teve início a partir de 1940 com a fabricação de materiais compósitos reforçados com fibras sintéticas. Nestes

materiais, as fibras são os componentes que suportam a carga, além de fornecer resistência e rigidez, por sua vez, a matriz polimérica atua como o elemento que transfere as tensões externamente aplicadas às fibras e, no caso de reforços vegetais, exerce a função de proteger a carga orgânica da degradação ambiental (MATTHEWS, RAWLINGS, 1999 e RAJAK *et al.*, 2019).

O desenvolvimento da tecnologia dos materiais compósitos reforçados com fibras ocorreu principalmente a partir da década de 1990, em especial nas indústrias da aviação e biomédica. Compósitos contendo fibras e partículas, geralmente apresentam um aumento significativo nas propriedades mecânicas, superiores aos compósitos particulados. Isso acontece uma vez que as fibras são agentes de reforço mais eficientes devido à elevada relação do comprimento e diâmetro (L/D), conhecida como razão de aspecto, contribuindo desta forma para maior transferência de tensão e capacidade de suportar esforços mecânicos (YANGA *et al.*, 2012).

As diferentes classificações dos compósitos poliméricos convencionais, segundo a disposição do reforço, são apresentadas na Figura 12:

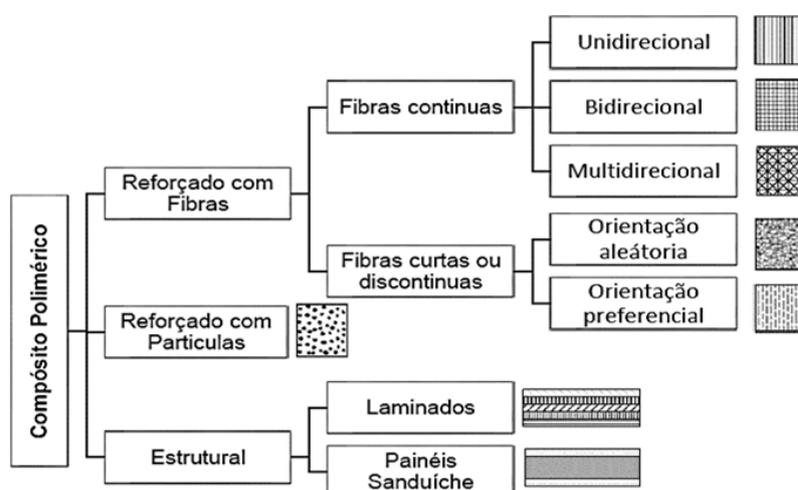


FIGURA 12 - Classificação de compósitos poliméricos convencionais, segundo a disposição do reforço.
 FONTE – Adaptado de KARAK, 2021.

Contudo, conforme relatado por Begum e Islam (2013), o interesse nas fibras lignocelulósicas para substituir as fibras sintéticas ocorre devido ao seu menor custo, ser de origem renovável, ter alto desempenho mecânico e baixo peso. As fibras lignocelulósicas, são consideradas neutras em relação a emissão de dióxido de carbono na atmosfera após o processo de combustão e são apontadas como forte alternativa econômica na fixação de carbono na natureza, proporcionando comércio de créditos de carbono para a cadeia produtiva.

Tabela 1. Valores de densidade, propriedades mecânicas de fibras naturais e fibras convencionalmente utilizadas como reforço em compósitos.

Fibras	Densidade (g cm ⁻³)	Alongamento (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Modulo Young (GPa)
Algodão	1,5 – 1,6	7,0 – 8,0	287 – 597	5,5 – 12,6
Juta	1,3	1,5 – 1,8	393 – 773	26,5
Rami	1,4	3,6 – 3,8	400 – 938	61,4 – 128,0
Linho	1,5	2,7 – 3,2	345 – 1035	27,6
Sisal	1,5	2,0 – 2,5	5511 – 635	9,4 – 22,0
Fibra de coco	1,2	3,0	175	4,0 – 6,0
Caruará	1,4	4,2	890 – 4200	50,4
Casca de Café	1,25	–	121	3,2 – 4,1
Vidro - E	2,5	2,5	2000 – 3500	70,0
Vidro - S	2,5	2,8	4750	86,0
Aramida (normal)	1,4	3,3 – 3,7	3000 – 3150	63,0 – 67,0
Carbono (padrão)	1,4	1,4 – 1,8	4000	230,0 – 240,0

FONT - MARINELLI *et al.*, 2008.

Para Sanjay *et al.* (2018), as características mecânicas dos materiais compósitos geralmente estão associadas com suas propriedades do reforço a ele aplicado. Porém, os materiais usados como matriz polimérica também desempenham um papel importante. Biron (2013) cita que é possível classificar os compósitos poliméricos com base no tipo de polímero empregado como matriz, identificados como termoplástico e os termofixos ou termorrígidos. No entanto, os polímeros termofixos são constantemente aplicados na fabricação de compósitos poliméricos avançados, em função de sua alta resistência química e ciclo de vida de utilização longo.

2.4. Matriz termorrígida - Resina Epóxi (RE)

Um polímero pode ser definido como uma macromolécula composta por partes menores que se repetem milhares de vezes e que são denominadas de “meros”, que estão ligadas por ligações covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma única unidade de repetição (mono). Eles são divididos em duas grandes categorias: os termoplásticos e termofixos, estes últimos, foco deste estudo (RODRIGUEZ *et al.*, 2003, CANEVAROLO, 2010).

O uso de resinas termofixas, entre elas os poliésteres, epóxi, poliuretanos, vinil-éster e resinas fenólicas se destacam por apresentar baixo custo e de sua utilização para integrar compósitos reforçados com fibras sintéticas. Conforme descrito por Koltzenburg, Maskos, Nuyken (2017), as propriedades que diferenciam os polímeros termoplásticos dos polímeros termorrígidos, são apresentadas na Quadro 2, a seguir, em que são listadas as principais características desses compósitos.

QUADRO 2.

Principais características de polímeros termoplásticos e termorrígidos.

Principais características	
Termoplástico	Termorrígidos
Reciclável Mecanicamente	Não reciclável mecanicamente
Tempo ilimitado de armazenamento	Tempo limitado durante o processamento
Alta viscosidade quando fundido	Alta resistência à fluência
Baixa resistência à Fluência	Cura sob temperatura ambiente ou temperatura elevada
Temperatura de uso limitada. Baixa estabilidade térmica	Alta resistência térmica e dimensional. Excelente propriedade em compósitos

FONTE - Adaptado de RODRIGUEZ *et al.*, 2003; CANEVAROLO; 2017; CAVALCANTI *et al.*, 2022; MAZIERO *et al.*, 2019.

Biron (2013) relata que o polímero termofixo apresenta característica de que suas moléculas são unidas quimicamente entre si por ligações cruzadas (*crosslinks*), formando uma estrutura tridimensional e rígida, conforme apresentado na Figura 13. Uma vez que estas ligações cruzadas são formadas durante a reação de polimerização, também chamada de reação de reticulação ou cura, após esta reação, o polímero termofixo não pode ser derretido pela aplicação de calor e pressão. Porém, em seu processo de cura o número de ligações cruzadas for baixo, é possível ter flexibilidade em elevadas temperaturas.

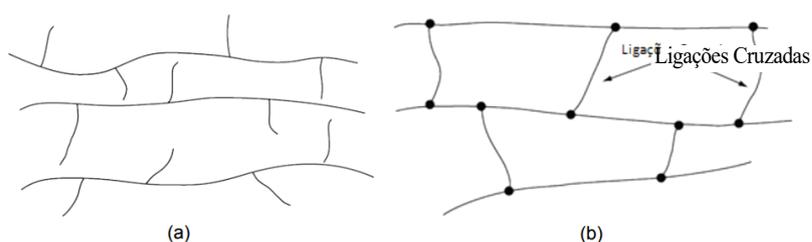


FIGURA 13 - Esquema representativo de (a) um polímero termoplástico e (b) um polímero termofixo.
FONTE - CANEVAROLO; 2010 e BIRON, 2013.

As resinas epóxi fazem parte do grupo de polímeros termofixos, estes despertam grande interesse da indústria por sua versatilidade e suas propriedades. Os produtos fabricados com resinas epóxi tem sido aproveitados em diversas aplicações, como as indústrias de construção, aeroespacial, automotiva, naval, elétrica/eletrônica e de bens de consumo (BIRON, 2013 e BROSTOW, GOODMAN WAHRMUND, 2014). Identificado de forma genérica como epóxi (ou epóxido)

o termo também é usado para definir as resinas de base (não curadas) quanto as resinas reticuladas (pós aplicação), produto das reações de cura.

Os polímeros pertencentes às matrizes termorrígidas, segundo Canevarolo (2010) são resinas mais duras, mais fortes e mais frágeis do que as matrizes termoplásticas, além de apresentar melhor estabilidade dimensional. As resinas epóxi se polimerizam posteriormente a uma ação de calor, o que promove um processo irreversível, não sendo capazes de se tornarem fluidas ou flexíveis novamente. Durante o processo de cura ocorrem reações químicas que são irreversíveis e que deixam o material com uma estrutura tridimensional, reticulada, tornando-se rígido, infusíveis, insolúveis e não recicláveis. As principais matrizes termorrígidas aplicadas à pela indústria são: poliéster, fenólica, epóxi, poliamida. As resinas epóxi são termorrígidos de alto desempenho em que há ao menos dois grupos epóxis terminais, compostos por um átomo de oxigênio ligado a dois de carbono (MARINUCCI, 2011; LIU *et al.* 2021 e CAVALCANTI *et al.*, 2022.). O esquema de representação de anel de um grupo epóxi (Oxirana) é apresentado na Figura 14.

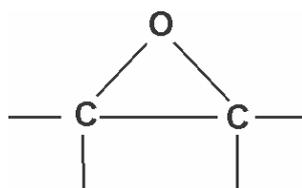
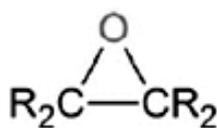
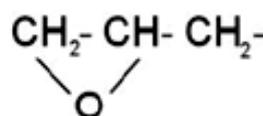


FIGURA 14 – Representação do anel do Grupo Epoxídico (Oxirana)
 FONTE - BROSTOW, GOODMAN e WAHRMUND (2014)

Conforme descrito por Brostow, Goodman e Wahrmund (2014), uma matriz epóxi contém vários grupos funcionais epóxi situado terminalmente, cíclica ou internamente na sua molécula. O óxido de etileno é um dos grupos epóxi mais comuns, compreende em um anel químico triangular formado por um átomo de oxigênio ligado a dois grupos radicais (Figura 15). Este grupo conhecido também como anel oxirano é altamente reativo, assim, ocorrem reações de abertura do anel com muita facilidade. Outro grupo muito comum de epoxídico é o que se apresenta sob a forma de glicidil ou grupo glicidilo.



(a)



(b)

FIGURA 15 -- Estrutura de grupos epóxi funcionais: a) oxirano; b) glicidil
 FONTE -- BROSTOW, GOODMAN e WAHRMUND, 2014

Pascault *et al.* (2013) descreve que as resinas epóxi podem ser produzidas a partir de diferentes predecessores, porém, as mais utilizadas comercialmente são as resinas sintetizadas a partir da reação de condensação entre bisfenol-A e a epícloridrina, sendo conhecidas como éter diglicídico de bisfenol-A, ou pela sigla DGEBA. As resinas epóxi combinam uma série de excelentes atributos, como propriedades mecânicas excepcionais, alta adesão e estabilidade química, e são amplamente utilizadas como adesivos, revestimentos e materiais de matriz composta. O produto final consiste em uma família de epóxidos com grau de polimerização (n) variável entre 0 a 12, a DGEBA apresenta $n \pm 0.2$. O valor de n pode ser ajustado o que altera as condições de síntese, sendo que quando ($n < 0,5$) as resinas estarão em estado líquido (PASCAULT *et al.*, 2013 e LÓPEZ-BARAJAS *et al.*, 2019.). Este resultado da reação é um polímero de cadeia longa constituída de grupos epoxídicos em suas extremidades que é apresentado na Figura 16.

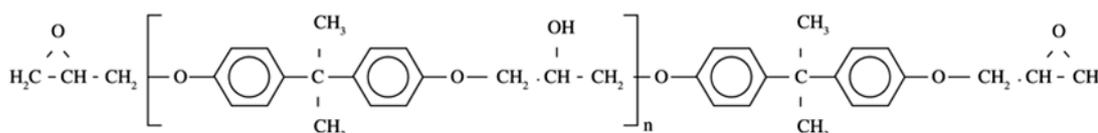


FIGURA 16 -- Estrutura química da molécula DGEBA
 FONTE -- PASCAULT *et al.*, 2013 e LÓPEZ-BARAJAS *et al.*, 2019

O número de unidades repetidas determina as propriedades da DGEBA, onde moléculas de baixo peso molecular tendem a estar na fase líquida e as moléculas de alto peso molecular tendem a estar em uma fase de líquidos viscosos ou sólidos (JIN, LI, e PARK, 2015).

Para Brostow, Goodman e Wahrmund (2014), as resinas epóxi apresentam comportamento mecânico superior, isso é conferido pelos grupos hidroxila e epóxi, que fornecem boas propriedades adesivas e reatividade com diversos agentes químicos de cura, por seu componente bisfenol-A que é o responsável pela rigidez, elevado desempenho a altas temperaturas e pelo grupamento éter, que lhe confere a resistência química. As Propriedades típicas da Resina Epóxi DGEBA são apresentadas na Tabela 1.

TABELA 2
Propriedades típicas da Resina Epóxi – DGEBA

PROPRIEDADES	VALOR	UNIDADE
Densidade, ρ , (20 °C)	1,17	g/cm ³
Viscosidade (25°C)	11.000 – 16.000	mPa
Massa molar	839	g/mol
Equivalente Epoxi	182 – 196	EEW
Teor Epóxi	5,10 – 5,40	Eq/kg
Cor (40% em Butil Carbitol)	≥ 3	Gardner
Temperatura de Cura (T_b)	80 – 160	°C
Temperatura inicial de Cura (T_i)	35	°C
Temperatura máxima de Cura (T_{max})	105	°C
Temperatura de viscosidade de 1.000 cP	37,5	°C
Entalpia de reação (ΔH_r)	327,2	J/g
Temperatura de ebulição / condensação	>200	°C
Temperatura de transição vítrea (T_g)	60 – 64,9	°C
Temperatura de decomposição (T_d)	>300	°C
Temperatura de uso	-5 – 350	°C
Temperatura de deflexão térmica (0,455 MPa)	± 160	°C
Resistência à tração	37,5 – 39,3	MPa
Resistência à flexão	2100 – 2800	MPa
Módulo de elasticidade em tração	2,15 – 3,0	GPa
Módulo de elasticidade em flexão	1,30 – 1,87	GPa
Resistência ao impacto Izod (2,75 J)	2,8 – 3,4	GPa
Alongamento na ruptura	2,13	%
Dureza (Barcol)	25 – 37	HBa
Absorção de água (24 h)	0,398 \pm 0,008	%

FONTE – HUNTSMAN, 2011; MARINUCCI, 2011; LIMA, DE ASSUNÇÃO, 2019; LIU *et al.* 2021 e CAVALCANTI *et al.*, 2022.

Os sistemas epóxi, depois do processo de cura apresentam pequena contração, da ordem de $\pm 2\%$ em média, isso ocorre por que, após a cura, há um baixo grau de rearranjo molecular dos componentes epóxis. Estes polímeros apresentam boa estabilidade química, o epóxi é um dos termorrígidos mais inertes e possui boa estabilidade dimensional em serviço. A alta adesão identificada nas resinas epóxi é consequência da polaridade dos grupos éteres e hidroxilas alifáticas que, normalmente integram a cadeia da resina inicial e a rede do sistema pós cura. A polaridade desses grupos serve para criar forças de

interação entre a molécula epóxi e a superfície em contato, o que melhora a aplicação como adesivo e revestimento. Como matriz em compósitos, a existência desses grupos polares minimiza problemas relativos à interface resina/reforço (MARINUCCI, 2011; LIU *et al.*, 2021 JIN, LI, e PARK, 2015).

Avanços importantes têm sido observados no campo de resinas termorrígidas, como a utilização de outros materiais renováveis que podem ser convertidos em resinas epóxi por diferentes métodos de epoxidação (RAJAK, PAGAR, KUMAR, & PRUNCU, 2019). Neste contexto, é possível obter a resina epóxi a partir da epoxidação direta das ligações duplas dos ácidos graxos de óleos vegetais como o óleo de soja.

2.5. Óleo de Soja Epoxidado (OSE) e Óleo de Soja Residual Epoxidado (OSRE)

A incorporação de óleos vegetais, principalmente o óleo de soja *in natura* ou residual, no desenvolvimento de formulações para compósitos poliméricos tem sido adotadas como alternativas para reduzir o uso de óleos com alto teor de policíclicos aromáticos. O óleo de soja epoxidado (OSE) é um aditivo cada vez mais utilizado para produzir efeito coestabilizante e plastificante em alguns materiais. Derivados principalmente de extratos de plantas e frutos em geral, os óleos vegetais apresentam principalmente os triglicerídeos em sua composição, resultante do processo de esterificação de glicerol com três ácidos graxos (LLIGADAS *et al.*, 2013). Os ácidos graxos são responsáveis pelo percentual de 94-96% da massa total de triglicerídeos. O conteúdo da cadeia de ácidos graxos é característico para cada óleo vegetal, quanto ao comprimento da cadeia que pode variar de 14 a 22 átomos de carbono (LACERDA *et al.*, 2014). O que determina a reatividade dos óleos vegetais é o número de ligações duplas (C=C) que a cadeia apresenta, porém, estas ligações duplas não são altamente reativas para que ocorra a polimerização dos radicais livres. O óleo de soja é o mais utilizado na epoxidação de óleos vegetais uma vez que é de baixo custo, abundante e apresenta alta eficiência em diversos tipos de indústrias (SAITHAI *et al.*, 2013).

Os óleos vegetais tem a propriedade de passarem por um processo de epoxidação, este processo ocorre a partir da utilização do perácido *in situ*, obtido pela reação de um ácido carboxílico, seja o ácido acético ou ácido fórmico, com peróxido de hidrogênio concentrado, que será o doador do átomo de oxigênio na reação (MUSTAPHA *et al.*, 2019). O ácido acético tem a função de conduzir o oxigênio da fase aquosa para a fase orgânica, e em paralelo

funciona como um catalisador para a formação do anel oxirano. O ácido acético requer um catalisador ácido, que pode ser homogêneo ou heterogêneo. Há diferenças na utilização dos catalisadores ácidos homogêneos ou heterogêneos. O uso de catalisadores homogêneos como o ácido sulfúrico ou o ácido fosfórico apresentam desvantagens por não serem facilmente reutilizáveis e promoverem reações paralelas de abertura de anel oxirano, já os catalisadores heterogêneos, como a resina de troca iônica fortemente ácida, são facilmente removidos do produto e reciclados, além de reduzir reações paralelas indesejáveis (SAMPER *et al.*, 2012; HOSNEY *et al.* 2018; DI MAURO *et al.*, 2020; AWOGBEMI *et al.*, 2021).

A representação esquemática do processo de epoxidação *in situ* a partir do óleo de soja com ácido acético, peróxido de hidrogênio e resina de troca iônica pode ser observada no diagrama da Figura 17.

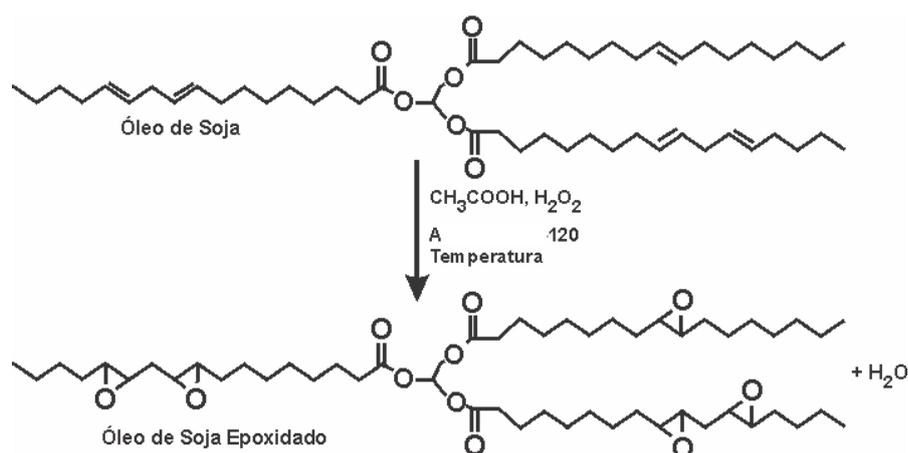


FIGURA 17 – Epoxidação *in situ* do óleo de soja
FONTE – SAMPER *et al.*, 2012

Os grupos oxirano do óleo de soja epoxidado estão em posições intermediárias das cadeias do polímero e deste modo a reatividade destas resinas é mais baixa do que as resinas epóxi tradicionais, tais como DGEBA (SAMPER *et al.*, 2012).

A utilização do óleo de soja epoxidado, por possuírem ácidos graxos de cadeias longas, podem ser aplicados como matérias-primas para aditivos em polímeros. Também podem ser utilizados como substitutos diretos ou indiretos de produtos petroquímicos. O mercado Bioplastificantes é segmentado por tipo, aplicação e geografia. Ressalta-se o crescimento do aumento do uso dos plastificantes epoxidados no Brasil, com participação no mercado da ordem de 5% em 1995, para 32% em 2020, com uma demanda total de 205 mil toneladas

(BRASKEM 2021; MADALENO *et al.* 2009; ALEIXO, LANÇA, & TREVIZAM, 2020). Essa perspectiva, além de reduzir a dependência ao petróleo, promove produtos de base biológica com diversificada estrutura e funcionalidade.

2.6. Cura ou Reticulação de resinas epóxi

A cura ou reticulação de cura é um processo que resulta na formação de uma rede tridimensional insolúvel e infusível, ocorre quando produtos químicos (aceleradores e catalisadores) são adicionados à mistura e que ocorre uma reação dos grupos epoxidados da resina, o que resulta na abertura do anel oxirano, neste momento formam-se as ligações cruzadas o que ocasiona o endurecimento e eventualmente resulta na solidificação do material polimerizado. A reação de cura da resina epóxi é uma reação exotérmica que pode ocorrer a temperatura ambiente ou a temperaturas elevadas dentro de fornos ou estufas com temperatura controlada para cada tipo de matriz (MUSTAPHA *et al.*, 2019).

A reação de cura de um sistema epóxi se apresenta de modo complexo e que envolve reações que devem ocorrer entre um pré-polímero e um agente de cura, esta reação é responsável pelas alterações das propriedades químicas e físicas do material produzido (MUSTAPHA *et al.*, 2019; CASTRO *et al.*, 2019 e SILVA *et al.*, 2020).

Os agentes de cura utilizados na mistura determinam as propriedades finais dos materiais, como o acabamento do material resultante e o controle do processo de cura da resina epóxi. Há diversos agentes de cura que podem ser utilizados nas resinas epóxi, os mais comuns são as aminas, derivados de aminas que incluem as alifáticas, ciclo alifático, aromático e os anidridos. Em algumas situações, pode-se adotar misturas de diferentes endurecedores para modificar o ciclo de reticulação de um compósito e suas propriedades pós-cura (JIN, LI, PARK, 2015; BARONCINI *et al.* 2016; SILVA *et al.*, 2020). No Quadro 2 são apresentadas algumas características dos agentes de cura mais utilizados.

QUADRO 3

Principais características dos tipos de agentes de cura.

Tipo de agente de cura	Características	Restrição
Aminas Alifáticas	São em sua maioria, de baixa viscosidade e coloração clara, são moléculas muito voláteis e que reagem a partir de seus radicais livres de hidrogênio. Resultam em boas propriedades físicas à resina curada, com grande resistência química a solventes, de rápida cura à temperatura ambiente.	Apresentam odor característico e irritante aos olhos, mucosa e pele. Alta pressão de vapor, taxas críticas de mistura e alteração de cor com o tempo.
Aminas Cicloalifáticas	Quando usadas na cura de resinas epóxi, apresentam melhor resistência térmica e dureza. Possuem anéis cíclicos que resultam em menor volatilidade, maior estabilidade à luz, menor reatividade e melhor retenção de cores.	Apresentam grande dificuldade de cura à temperatura ambiente, devido à sua baixa reatividade. Longo ciclo de cura a temperaturas elevadas.
Aminas Aromáticas	Apresentam uma forma sólida e são usadas em temperaturas moderadas como endurecedor. As resinas pós-cura apresentam boa resistência química e boas propriedades elétricas.	São geralmente solubilizadas em misturas líquidas devido ao inconveniente de dissolverem-se apenas quando aquecidas.
Anidridos	Os anidridos proporcionam propriedades melhores do que as resinas curadas por aminas. São menos tóxicos, mostram uma temperatura de transição vítrea mais elevada, absorvem menos água e proporcionam excelente resistência química. O grupo anidrido não reage diretamente com grupos epóxi, neste caso, o anel anidrido é aberto primeiro por reação com grupos hidroxila.	Os anidridos são utilizados em sistemas de cura a quente, já que dificilmente reagem a temperatura ambiente. Longo ciclo de cura a temperaturas elevadas e taxas de mistura críticas.

FONTE - Adaptado de BARBOSA, 2014; JIN; Li.; PARK, 2015; MUSTAPHA *et al.*, 2019; CAPRICHIO *et al.*, 2020 e SILVA *et al.*, 2020

Uma resina epóxi torna-se um polímero termoendurecível e insolúvel quando reage com um agente de reticulação, também chamado de endurecedor, que é o agente de cura. Vários tipos de agentes de cura para resinas epóxis são utilizados, sabe-se que os materiais mais utilizados como agentes de cura são aqueles que contêm átomos de hidrogênio ativos em sua estrutura, como uma amina (primária ou secundária) ou um ácido. O processo ocorre da reação entre o hidrogênio ativo na amina primária com um grupo epóxi para formar uma amina secundária,

e em seguida a reação dessa amina com um grupo epóxi para a cura (JIN, Li, PARK, 2015; MUSTAPHA *et al.*, 2019; LÓPEZ-BARAJAS *et al.*, 2019; CAPRICHO *et al.*, 2020 e SILVA *et al.*, 2020). O processo de polimerização se conclui quando a reação da amina terciária polimeriza com os grupos epóxi, como descrito na Figura 18.

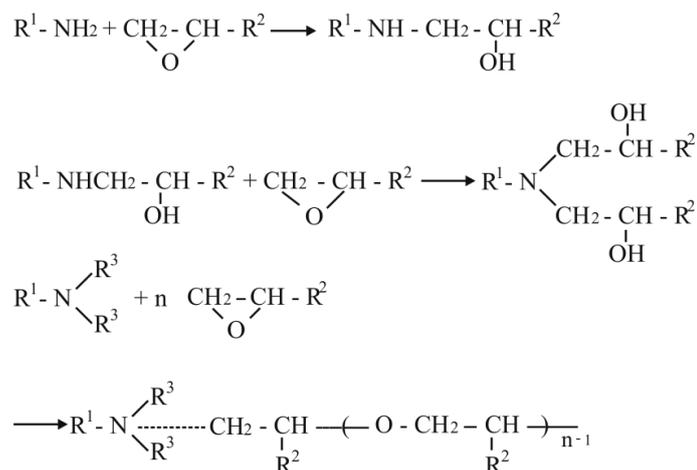


FIGURA 18 - Cura de resinas epóxis utilizando agentes de cura aminados
 FONTE - LÓPEZ-BARAJAS *et al.*, 2019; LASCANO *et al.* 2019, CASTRO.;
 FRANCISQUETTI e GASPARIN, 2019

As resinas epóxi têm suas propriedades finais após a cura, conforme dito, definidas pelo agente de cura utilizado, pois é o agente que determinará o tipo de ligação química formada, qual o grau de ligações cruzadas e quanto de calor necessário durante o ciclo de cura (CAPRICHO *et al.*, 2020 e SILVA *et al.*, 2020).

A dinâmica do processo de cura permite explorar o comportamento de reticulação e assim obter o melhor processo para alcançar as propriedades desejadas para o produto (Luo *et al.*, 2018). Durante o processo de cura da resina epóxi, todo o sistema muda de um estado líquido viscoso para um estado sólido, resultado de uma rede altamente reticulada. A taxa de reação de cura é controlada pela atividade dos grupos funcionais e sua mobilidade. No estágio inicial do processo de cura, quando a taxa de deslocamento dos grupos é muito mais rápida que a taxa da reação química, a reação é controlada pela natureza química dos grupos reagentes. Com a evolução do processo de cura, a ramificação de cadeias aumenta até o sistema atingir a gelificação. Com a reticulação em seu estágio final a temperatura de transição vítrea (T_g) do sistema reagente aumenta até que o sistema atinja um estado vítreo e vitrifica atingindo a cura completa (JIN; Li,; PARK, 2015; LÓPEZ-BARAJAS *et al.*, 2019 e CAPRICHO *et al.*, 2020). Todo o processo de cura é apresentado na Figura 19.

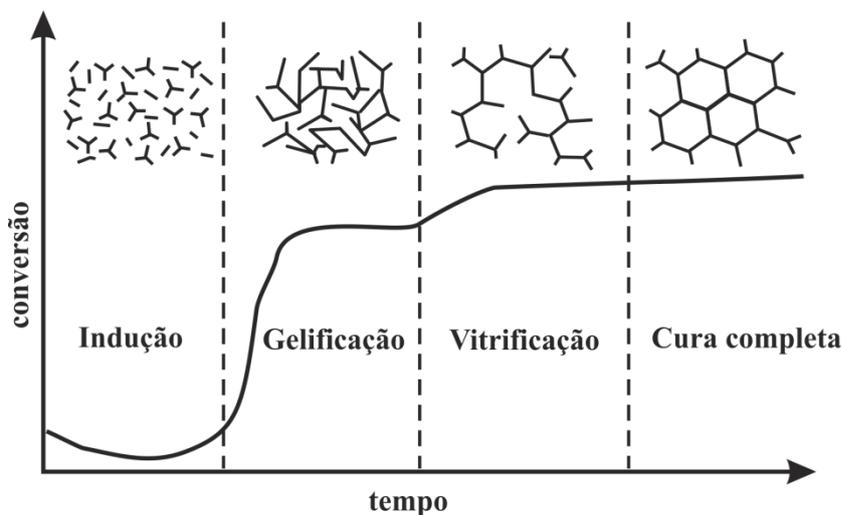


FIGURA 19 - Estágios de cura de resina epóxi
 FONTE – CAPRICHIO *et al.*, 2020 e SILVA *et al.*, 2020

Outras formas de reticulação das resinas epóxi também utilizadas são a aplicação de infravermelho, luz ultravioleta ou por irradiação de feixe de elétrons na presença de um fotoiniciador. Esse processo chamado de foto-cura, reduz drasticamente o tempo de cura de horas para minutos. Outro dado importante é que este processo fornece um controle mais consistente em comparação com os outros processos de cura (JIN, LI, PARK 2015 e ZHENG, 2020).

2.7. Fibras e partículas lignocelulósicas como reforço em matrizes poliméricas

O destaque deste trabalho é direcionado aos materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras e partículas naturais em especial, reforçados com resíduos de casca de café. Existem fatores já estudados que diferenciam as fibras e partículas naturais, das sintéticas, que demonstram melhorias mecânicas, o que confere com o ganho nas propriedades dos compósitos a serem estudados, faz-se necessário, então, um breve relato sobre as fibras e partículas lignocelulósicas como reforço em matrizes poliméricas, porém, os estudos sobre a utilização das fibras e partículas de casca do café e o seu aproveitamento como reforço em matrizes poliméricas termofixas ainda são bastante escassos.

O aumento da popularidade dos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais se deve a aplicações de baixo risco e ao processo de fabricação econômico. como substituto

potencial dos materiais à base de fibra sintética em diversos campos dos setores de engenharia, incluindo automotivo, aeroespacial, marítimo, construção avançada, dispositivo de armazenamento de energia e até mesmo em materiais biomédicos (SAHA, CHOWDHURY, ROY; 2016).

As fibras vegetais lignocelulósicas normalmente possuem baixa densidade, proporcionando uma alta relação resistência/peso, são porosas, não abrasivas, possuem viscoelasticidade, são biodegradáveis, além de serem obtidas de fontes renováveis. O reforço compreende uma das fases dos materiais compósitos, neste caso, identificada como fase orgânica. É esta fase que incrementa as propriedades mecânicas da resina por sustentar parte da carga ou força aplicada ao material que foi transferida pela matriz (CALLISTER., RETHWISCH, 2015; KNUTH, GONÇALVES, GATTO, 2017; PEREIRA *et al.*, 2021). Na Figura 20 é demonstrado de forma comparativa o comportamento de resistência à tração da fibra, da resina e na forma de um compósito.

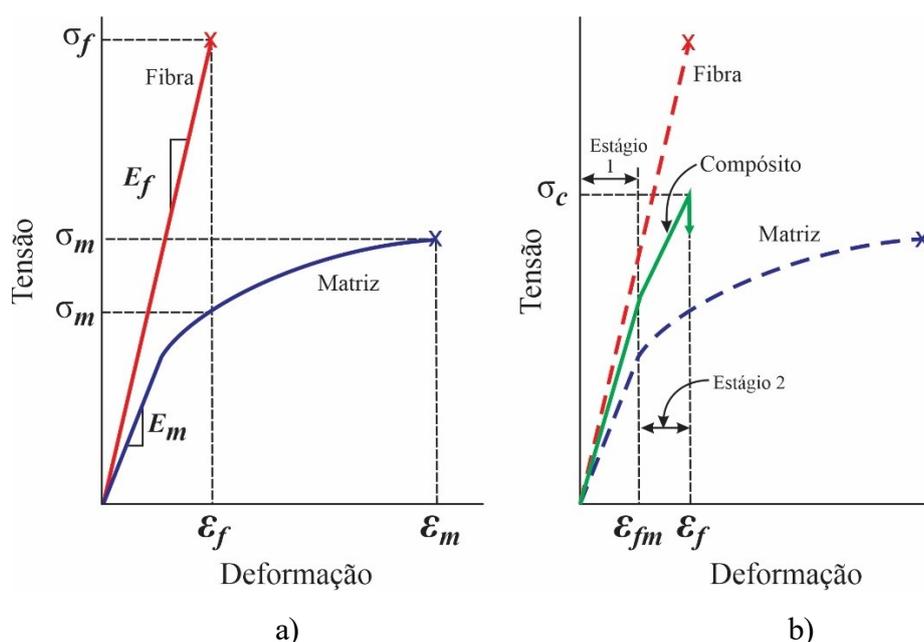


FIGURA 20 - Curvas de tensão x deformação das fases matriz e reforço (a) e do material compósito (b)
 FONTE – Adaptado de CALLISTER., RETHWISCH (2015)

A fração parcial de cada fase irá influenciar diretamente nas propriedades finais do compósito (ASKELAND; PHULÉ, 2014). O emprego de fibras lignocelulósicas se apresenta em uso desde à antiguidade. Contudo, com o início da produção industrial em larga escala de materiais poliméricos, o uso de fibras naturais diminuiu de forma expressiva, dando lugar às fibras sintéticas.

Fibras vegetais, comparadas às fibras sintéticas, são muito eficientes na absorção de som, têm baixo custo, são leves, não estilhaçam em caso de acidentes, são biodegradáveis e podem ser obtidas com a utilização de até 80% menos energia (PEREIRA *et al.*, 2021). Outras vantagens das fibras vegetais descritas por Neto e Pardini (2016) são a baixa massa específica; abrasividade reduzida, são recicláveis, atóxicas e biodegradáveis; baixo consumo de energia na produção e baixo custo.

O emprego destas fibras apresenta algumas desvantagens, como não possuírem características uniformes, apresentar grande variação nos valores de suas propriedades, as quais estão diretamente relacionadas com a composição dos seus constituintes: celulose, hemicelulose e lignina. Suas propriedades mecânicas podem ser prejudicadas devido à natureza hidrofílica destas fibras e à natureza hidrofóbica da matriz polimérica, podendo promover uma fraca ligação de interface entre os dois componentes (REVOL, THOMASSEY, RUCH, 2017; PEREIRA *et al.*, 2021).

As fibras naturais devem ser classificadas de acordo com sua origem e segundo suas características como as famílias botânicas e a sua natureza. Por isso, a diversidade das fibras resulta em dificuldades para sua classificação (NASCIMENTO, 2009 e PEREIRA *et al.*, 2021).

As fibras vegetais são classificadas dependendo da parte e tipo de onde foram retiradas:

- I. Sementes e fruto: Coco, algodão, uffa e café;
- II. Relvas e gramíneas: Retiradas das hastes das monocotiledôneas. Exemplos: trigo, aveia, cevada, arroz, junco, bambu e bagaço de cana;
- III. Folha: Retiradas ao longo do comprimento das folhas das plantas monocotiledôneas: Curauá, sisal, abacá, henequém, cantala, formio, caroá, istle, pita, piaçava;
- IV. Caule: Maços de fibras retirados do interior da casca (caule) de hastes de plantas monocotiledôneas: Linho, juta, cânhamo, rami, kenaf;
- V. Madeira: Fibras oriundas do xilema do vegetal angiosperma e do gimnosperma: Eucalipto, abeto e pinho. (Aplica-se neste caso os resíduos de madeira gerados antes, durante e após a industrialização).

Calegari e Oliveira (2016), ilustram a classificação das fibras vegetais proposta, esta classificação é apresentada na Figura 21 a seguir:

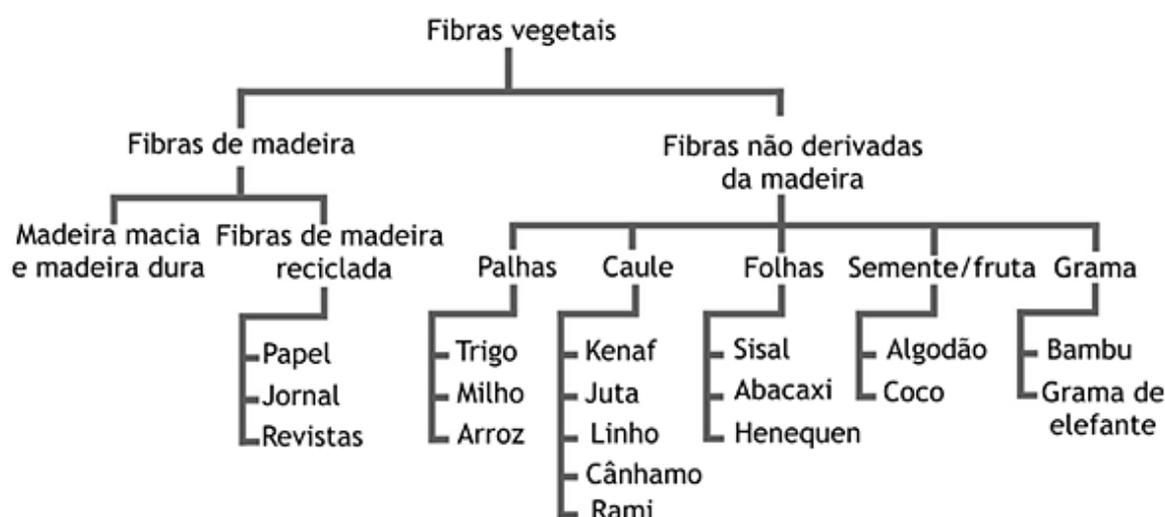


FIGURA 21 - Classificação das fibras celulósicas
 FONTE - CALEGARI, OLIVEIRA (2016)

Segundo Calegari e Oliveira (2016), a classificação botânica permite identificar as afinidades entre as espécies, além de reconhecer que certas famílias fornecem materiais fibrosos similares. Na classificação botânica, as fibras se dividem em monocotiledôneas e dicotiledôneas: as fibras monocotiledôneas são chamadas de fibras da folha, consideradas duras, também podem ser caracterizadas em feixes ou fibrilas compostas por células individuais denominadas de fibrilas. As dicotiledôneas pertencem a uma classe identificada Magnoliophyta, ou plantas com flor, cuja semente contém dois ou mais cotilédones. Outras características incluem raiz axial e folhas com nervura reticulada, porém, há fatores que dificultam o uso massivo de fibras lignocelulósicas, como seu baixo módulo elástico, efeitos da termoplasticidade, susceptibilidade à degradação microbológica e falta de estabilidade dimensional.

Neto e Pardini (2006) mostraram as propriedades mecânicas de algumas fibras naturais enfatizando o módulo de resistência à tração [σ_T (MPa)], o módulo de elasticidade [E (GPa)], deformação a ruptura [ϵ_T (%)] e a massa específica [P (g/cm³)], descritas na Tabela 2:

TABELA 3
 Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais.

Tipo de Fibra	Absorção Máxima (%)	Alongamento (%)	σ_T (MPa)	E (GPa)	ϵ_T (%)	P (g/cm ³)
Algodão	70 - 110	7,0 - 8,0	287 - 597	5,5 - 12,6	2,80 - 3,5	1,27 - 1,54
Coco	93,8	3,0	95 - 149	2,80 - 13,7	3,3 - 5,1	1,18 - 1,45
Sisal	110	2,0 - 2,5	126 - 800	3,80 - 62,0	2,80 - 10	1,12 - 1,27

Tipo de Fibra	Absorção Máxima (%)	Alongamento (%)	σ_T (MPa)	E (GPa)	ϵ_T (%)	P (g/cm³)
Juta	113	1,5 - 1,8	320 - 500	12,0 - 100	1,3 - 2,8	1,50
Malva	182,2	5,2	160	17,4	5,2	1,41
Rami	-	3,6 - 3,8	393 - 900	7,30 - 25,0	1,8 - 5,3	1,52
Piaçava	34,4 - 108	6,0	143 - 400	5,60	5,9	1,05
Bambu	145	3,2	73 - 505	5,1 - 4,6	1,7 - 3,2	1,53
Celulose Papel	400	-	300 - 500	10 - 40	-	1,5

FONTE – Adaptado de NETO, F. L.; PARDINI (2016); CALEGARI, OLIVEIRA (2016) e KUMAR; SRIVASTAVA (2017) e SARIKAYA, ÇALLIOĞLU & DEMIREL (2019)

Quando se observa separadamente as fibras lignocelulósicas de forma individual é possível destacar características que se sobrepõem em comparação a outros tipos de fibras utilizadas em compósitos poliméricos, tais como: resistência mecânica; resistência à tração; isolante térmico e o módulo de elasticidade (KUMAR, SRIVASTAVA, 2017).

As principais fibras utilizadas atualmente são bagaço de cana, laranja, bambu, piaçava e coco. Estas fibras são alguns exemplos de como tem sido pesquisadas e revelam grande expectativa de expansão nos próximos anos. A fibra de coco já foi considerada um produto de baixa qualidade e valor, sendo utilizado principalmente para a produção de redes, capachos, revestimento de piso e cerdas de vassouras, atualmente é empregada em diversos segmentos industriais (CROPLI FEBRASIL, 2020).

Lopes (2017) relata que no Brasil, uma das fibras mais utilizadas para reforço de compósitos poliméricos é a piaçava. No caso da fibra de piaçava, a principal vantagem é a sua resistência à tração, da ordem de 400 MPa, comparável à das fibras de sisal e juta. Entre os setores industriais que fazem uso de fibras naturais destaca-se o setor automobilístico, que estima um crescimento de aproximadamente 20% no emprego de componentes baseados em compósitos reforçados com fibras naturais (ELANCHEZHIAN *et al.*, 2018).

2.8. Constituição das fibras lignocelulósicas utilizadas como reforço em matrizes poliméricas

Diversas indústrias, como a automobilística, construção civil, aeronáutica e de embalagens, tem utilizado sistematicamente os materiais lignocelulósicos na produção de materiais compósitos de matriz polimérica com reforço de carga orgânica, em função de seus significativos benefícios oferecidos em termos custo, disponibilidade, aplicabilidade e, também, para o meio ambiente por sua biodegradabilidade (SATYANARAYANA, GUIMARÃES, WYPYCH, 2007; SHAHZAD, 2012 e YANG *et al.*, 2022).

Os materiais lignocelulósicos são constituídos principalmente por celulose, hemicelulose, lignina e, em baixas concentrações, gorduras e pectina solúveis em água e compostos inorgânicos. A proporção entre os componentes varia conforme a espécie vegetal, em média os teores encontrados são 40-50% de celulose, 20-30 % de hemicelulose e 20-28% de lignina. As fibras lignocelulósicos mais utilizadas como reforços nas matrizes poliméricas são de origem vegetal tais como: sisal, linho, cânhamo, bambu e juta, e resíduos agrícolas (sabugo de milho, cascas de amendoim, cascas de coco, cascas de arroz) (YANG *et al.*, 2022). Quanto aos resíduos de casca de café (fase reforço ou de preenchimento), porém, segundo o levantamento feito em textos científicos, estes materiais não têm sido pesquisados como matriz orgânica na produção de materiais compósitos.

Segundo Khairuddin, *et al.* (2021), o principal componente químico das paredes das fibras vegetais é a celulose, o material orgânico mais abundante em nosso planeta. A celulose é um polissacarídeo com fórmula geral de $(C_6H_{10}O_5)_n$. Trata-se de um polímero linear composto por ligações β -1,4 – glicosídicas, conforme apresentado na Figura 22. Contém uma grande quantidade de grupos hidroxílicos que estabelecem ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular.

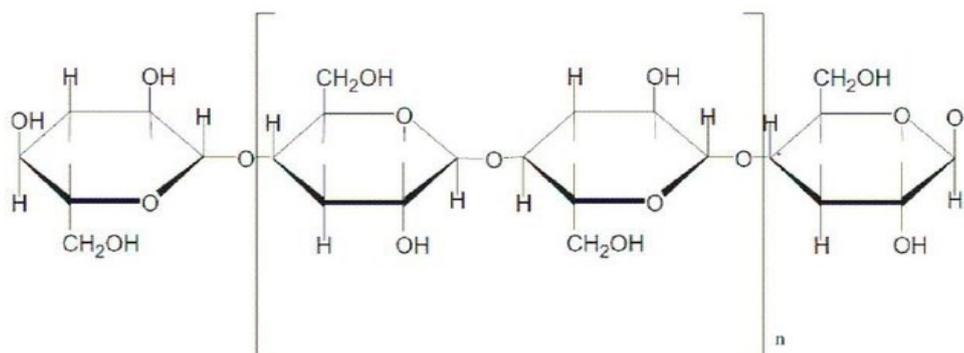


FIGURA 22 - Moléculas de celulose unidas por ligações glicosídicas
 FONTE – Adaptado de AKILL *et al.* (2011); KHAIRUDDIN, *et al.* (2021) e ABE *et al.* (2021)

Por conter grande quantidade de grupos hidroxílicos que estabelecem ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular, há uma forte tendência da celulose formar cristais que a tornam insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. O que define o grau de cristalinidade da celulose é sua origem e a forma de processamento (NETO *et al.*, 2013 e KHAIRUDDIN, *et al.* 2021).

Diferente da celulose, conforme descrito por Kalia *et al.* (2011), a hemicelulose tem três importantes aspectos a serem observados:

- I. Primeiro, a hemicelulose é constituída por diferentes grupos de polissacarídeos como as pentoses (xilose, arabinose), hexoses (manose, glicose, galactose) e açúcares acetilados.
- II. Em segundo lugar, apresenta em sua estrutura uma cadeia de muitas ramificações.
- III. Por último, o grau de polimerização é cerca de um décimo a um centésimo do encontrado para a celulose, que apresenta baixa massa molar, elevada hidrofiliidade e ausência de cristalinidade.

Tais características afirmam sua elevada capacidade de degradação, fazendo com que sua taxa de decomposição seja superior à da celulose (KABIR *et al.* 2012; ABE *et al.*, 2021). A estrutura da hemicelulose em forma de uma cadeia de muitas ramificações é apresentada na Figura 23:

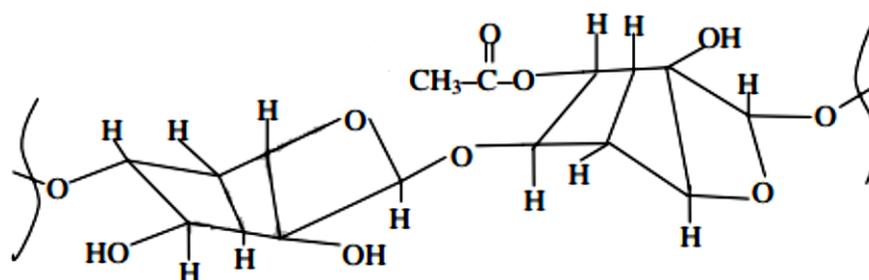


FIGURA 23 - Estrutura da hemicelulose
FONTE - KABIR *et al.* (2012)

A lignina é o componente que determina a rigidez da planta e é considerada como um material amorfo, com alta massa molar e possui comportamento hidrofóbico, que auxilia no transporte de água. Sua estrutura é de forma tridimensional polifenólica, altamente ramificada e composta por várias unidades de fenilpropano (álcool p-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico) dispostas de forma irregular. (KABIR *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2012). A estrutura da lignina em forma tridimensional com várias unidades de fenilpropano é apresentada na Figura 24.

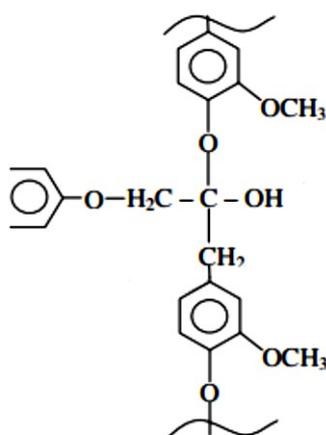


FIGURA 24 - Estrutura tridimensional da lignina
 FONTE - KABIR *et al.*, (2011) e SANTOS *et al.*, (2012)

A lignina, por estar presente nas paredes das células das plantas, sua função biológica é proteger o tecido vegetal contra a oxidação e a ação de microrganismos. A característica resultante da junção da celulose, hemicelulose, lignina nas fibras vegetais resultam no maior problema na produção de materiais compósitos utilizando fibras naturais, em função da natureza hidrofílica da fibra e da natureza hidrofóbica da matriz (KABIR *et al.*, 2012).

2.9. Resíduos de casca de café

A chegada do café ao Brasil ocorreu em 1727, em Belém no Pará, em um carregamento originário da Guiana Francesa (REVISTA CAFEICULTURA, 2009; ABIC, 2017). Nos dias atuais, o Brasil é o maior produtor e exportador de café, ocupando o segundo lugar no consumo desse produto. Com 2,21 milhões de hectares de café plantados, com uma produção de mais de um bilhão de kg do fruto no primeiro semestre de 2016 (EMBRAPA, 2017).

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), no Brasil, em 2021, a área total plantada de pés de café totaliza 2,21 milhões hectares. Desse total, 345,19 mil hectares (15,6%) estão em formação e 1,88 milhão de hectares (84,4%) em produção e o volume total colhido nas lavouras foi de 47 milhões de sacas de 60 kg. Mas a evolução das tecnologias empregadas permitiu que a área plantada diminuísse cada vez mais, pois os produtores podem alcançar a mesma produtividade em menor área de cultivo, como pode ser visto na Figura 25 (CONAB, 2021).

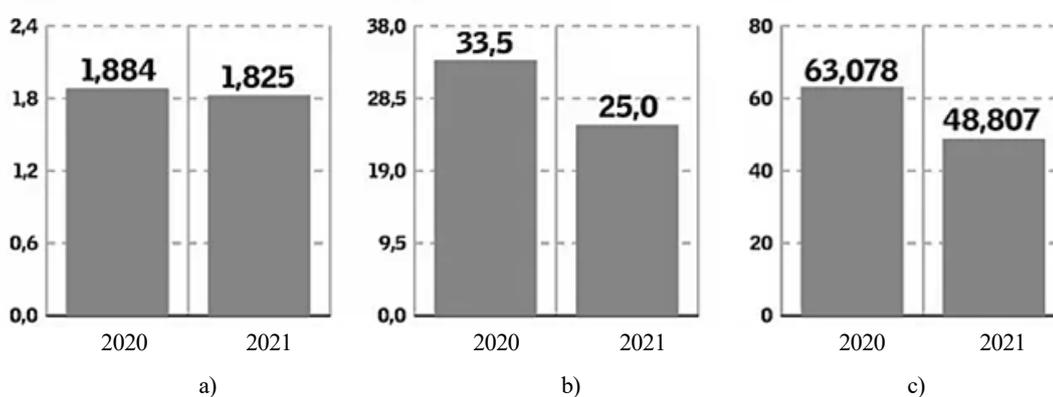


FIGURA 25 – Expectativa da produção de café no Brasil para a safra 2021/2022: a) Área em produção (milhões de hectares); b) Produtividade (Sacas por hectare); c) Produção ano (milhões de sacas).

FONTE – Adaptado de CONAB (2021).

O reflexo desta alta produtividade é a geração elevada de resíduos agroindustriais resultado do seu processamento do café, estes resíduos têm sido aplicados como adubo, na alimentação de ruminantes e como palhada e briquetes para geração de energia. A produção do café traz um enorme impacto para o meio ambiente, pois, apenas parte do que é processamento será utilizado para a fabricação do pó de café, o restante é subproduto, que tem uma destinação final inadequada, causando assim um significativo impacto ambiental (DIAS *et al.*, 2012).

O café é uma planta de porte arbustivo e perene, pertence à família *Rubiaceae*, produtora de frutos do tipo baga, tem como produto econômico suas sementes. Existem centenas de espécies de café no mundo, mas, as espécies mais cultivadas no Brasil são o *Coffea arabica* (Arábica) e *Coffea canephora* (Robusta), e o cultivo ocorre em lugares com clima mais ameno. O *Coffea arabica* é cultivado em regiões com altitude acima de 800 metros, sua origem é do Oriente, esta espécie produz cafés de melhor qualidade, apresenta características de aromas mais finos e requintados e o sabor é mais intenso. Já a espécie *Coffea canephora*, é cultivado ao nível do mar, produz um café com sabor adstringente e mais amargo, de menor qualidade que o arábica, porém, tem a vantagem de ser mais resistente a pragas e a fatores climáticos (HALAL, 2008).

O fruto do café se apresenta na forma ovoide, sua cor depende do grau de maturação, a colheita ocorre com o fruto na cor vermelha, também identificado como “Cereja”. Esse fruto como pode ser observado na Figura 26, é constituído por casca (epicarpo), mucilagem (mesocarpo), pergaminho (endocarpo) e sementes (endosperma) (HALAL, 2008; DE PAULA, SILVA, 2019).

- ✓ A casca (exocarpo) ou epicarpo, é a pele avermelhada que tem a função de proteger o fruto do café;

- ✓ Mesocarpo ou Mucilagem é uma camada gomosa, rica em açúcares, representa cerca de 29% do peso seco do fruto inteiro, sendo composto de 76% de água, 10% de proteína, 2% de fibras, 8% de cinzas e 4% de extrato livre de nitrogênio e fica entre a polpa e o pergaminho.
- ✓ Endocarpo ou Pergaminho é a uma membrana que envolve as sementes.
- ✓ Endosperma ou a Semente propriamente dita, que é o grão de café a ser torrado.

A colheita do café ocorre entre maio e julho, de forma manual ou automatizada, utiliza-se como parâmetro para a colheita a quantidade de café na planta e no chão, e o estado de maturação dos frutos, sendo no limite de no máximo 5% de fruto verde (HALAL, 2008).

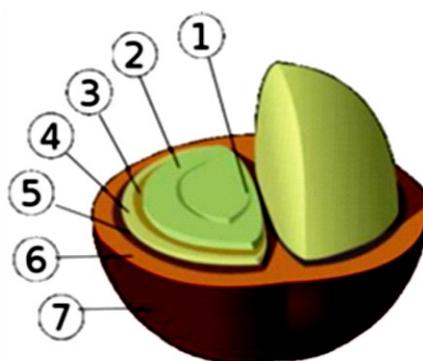


FIGURA 26 - Estrutura do grão de café: 1. Parte central; 2. Semente (endosperma); 3. Derme (testa, epidermis); 4. Endocarpo (Pergaminho); 5. Camada de pectina; 6. Mesocarpo (Polpa); 7. Casca (epicarpo ou exocarpo).

FONTE - HALAL, 2008.

A casca de café é o resultado do processo de limpeza do café em coco. Halal (2008), descreve que os grãos de café, depois de secos e beneficiados, apresentam o endosperma de cor esverdeada que após algum tempo de armazenamento se tornam grãos esbranquiçados. A perda da cor esverdeada, conhecida por branqueamento, pode representar que o grão de café tenha sido armazenado durante algum tempo.

Com base nos dados apresentados na Tabela 3, a casca do fruto do cafeeiro é rica em potássio e outros nutrientes e, por isso, o seu aproveitamento agrícola como adubação orgânica “*in natura*” ou após a compostagem constitui alternativa interessante, tanto no que se refere aos aspectos econômicos como ambientais.

TABELA 4
Constituição mineral da casca de café, em relação à matéria seca

Composto	Conteúdo	
	(1)	(2)
C – total (g.kg ⁻¹)	529,5	-
N – total (g.kg ⁻¹)	14,7	13,2
P – total (g.kg ⁻¹)	1,7	0,5
K (g.kg ⁻¹)	36,6	31,7
Ca (g.kg ⁻¹)	8,1	3,2
Mg (g.kg ⁻¹)	1,2	-
S (g.kg ⁻¹)	1,4	-
Mn (mg.kg ⁻¹)	125	-
Zn (mg.kg ⁻¹)	30	-
Cu (mg.kg ⁻¹)	25	-

FONTE - Adaptado de VASCO, (2000), SILVA (2003) e DURÁN *et al.* (2017).

Machado *et. al* (2020) relata que o café constitui apenas 50-55 % da matéria seca da cereja madura, todo o material restante é destinado para vários subprodutos (resíduos sólidos), dependendo da técnica de processamento do café. Ou seja, após o processo de colheita, secagem e industrialização dos grãos de café, obtém-se grande volume de resíduos orgânicos, sendo a casca o principal resíduo gerado.

Os resíduos sólidos do processamento dos frutos do cafeeiro na fase de separação de impurezas são folhas, gravetos, solo, pedriscos e outros materiais, os quais têm sido separados por abanação ou por separação hidráulica. Esses resíduos não são considerados problemáticos e têm retornado ao campo, para servirem como cobertura morta. A biomassa residual de atividades agrícolas do processamento do café ainda é subutilizada. Na maioria das vezes é deixada para decomposição natural, sem aproveitamento da energia contida e que gera passivos ambientais importantes. (CAVALCANTI *et al.* 2022).

2.10. Estudos sobre o uso de reforço lignocelulósico em compósitos híbridos

Vários estudos abordam o uso de reforço lignocelulósico como componentes e compósito poliméricos, a seguir, é apresentado diversos estudos que abordam tanto os polímeros termoplásticos como os termofixos, visto que, os termofixos tem menor ocorrência de relatos sobre o tema.

TRINDADE *et al.* (2005) fez um estudo em que descreve a necessidade de desenvolver novos materiais que incorporem recursos renováveis e sustentáveis para um meio-ambiente limpo, verde, livre de poluição e que se apresentem adequados ambientalmente por utilizarem diversos resíduos que seriam descartados de forma inadequada.

Uma das resinas termofixas mais popularmente conhecida por Baquelite (Epóxi), foi o primeiro plástico sintetizado industrialmente. Isto revolucionou a apresentação do produto, principalmente na indústria de bens de consumo entre o período de 1920 até 1950, quando então, os novos polímeros plásticos (poliamida ou Nylon[®]) o substituíram (TRINDADE *et al.* 2005).

Foi elaborado por Sathish *et al.* (2022) a fabricação de compósitos híbridos reforçados com juta, bambu e fibra de coco (12 combinações) com a análise de propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. Os testes de tração e flexão revelaram que o compósito elaborado com 21% juta, 1,5% fibra de coco, 7,5% bambu, apresentou resistências máximas de tração e flexão de 129,3 e 98 MPa, respectivamente, devido aos maiores constituintes de celulose nas fibras de juta e bambu que resultaram em maior grau polimerização da celulose com a matriz epóxi, e também a capacidade de resistência à tensão e flexão. O efeito combinado da rigidez das fibras híbridas e a forte adesão interfacial também foram a razão para a máxima resistência à flexão. A estabilidade térmica de todos os compósitos permaneceu a mesma, e uma considerável perda de massa foi observada entre as faixas de 200 e 500°C. No geral, o compósito apresentou resistência máxima à tração, resistência à flexão, estabilidade térmica e melhor morfologia da superfície do que outros compósitos híbridos (SATHISH *et al.*, 2022).

Fibras curtas de mamão (± 10 mm) aplicadas a polipropilenocompósitos foram investigados e apresentaram uma fração volumétrica de fibra de 30%, as fibras foram obtidas a partir da maceração do tecido parenquimatoso do caule da planta e posteriormente cortadas. Foi observado um aumento no módulo de tração (resistência) de até 26,4% em relação à resina pura (COURA, G. L. C. *et al.* 2020).

Kocaman, Ahmetli (2020) pesquisaram os compósitos elaborados com resíduos de casca de avelã, que foram caracterizados por meio de ensaios mecânicos, MEV, DRX, TGA e medição do ângulo de contato. Os resultados morfológicos indicam uma melhora na adesão entre as cargas casca de avelã e a matriz após tratamentos químicos. Os compósitos reforçados com casca de avelã modificadas mostraram um aumento de 7,7 - 46,2% no alongamento na ruptura quando comparados com os compósitos reforçados com casca de avelã não tratados em 20% em peso de carga. Também, as resistências à tração de todos os compósitos com casca de avelã modificados quimicamente são maiores do que as obtidas com casca de avelã não tratados. Observou-se que o compósito casca de avelã modificado a 20% em peso apresentou valores de resistência à tração (66 MPa) e módulo de elasticidade E (6,72 GPa) mais elevados. A análise TGA mostrou que o compósito pode melhorar significativamente a estabilidade térmica do polímero puro. A temperatura de amolecimento Vicat dos compósitos foi maior que da matriz epóxi. Além disso, todos os compósitos exibiram superfícies hidrofóbicas. A incorporação de cargas de casca de avelã reduz a umectação e hidrofiliidade da resina epóxi sintetizada. Observou-se que o compósito com casca de avelã modificado a 20% em peso apresentou valores de resistência à tração (66 MPa) e módulo de elasticidade E (6,72 GPa) mais elevados. A análise TGA mostrou que o compósito de casca de avelã pode melhorar significativamente a estabilidade térmica do polímero puro (KOCAMAN, AHMETLI, 2020).

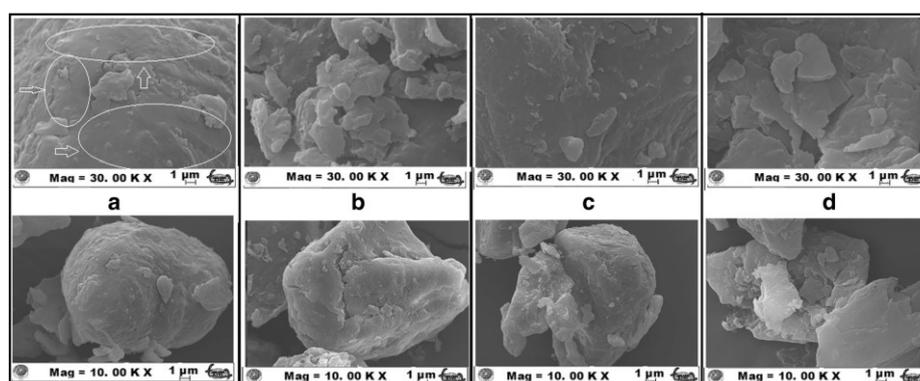


FIGURA 27 - Imagens MEV de: a) não tratado; b) tratado com álcali; c) AcA modificado; d) HShs modificados por AA em baixa e alta ampliação.

FONTE - KOCAMAN, AHMETLI, 2020.

Uma matriz polimérica de base biológica foi desenvolvida pela copolimerização de um epóxi à base de óleo de linhaça vegetal, óleo de linhaça epoxidado, com anidrido dodecenil succínico (DINU *et al.*, 2021). Para obter biocompósitos ecologicamente corretos, essa matriz foi combinada com um enchimento natural: pó de casca de abeto com hidrocarvão em várias proporções variando de 1 a 30% em peso. Para desenvolver a matriz à base de

resina, foi reticulado com anidrido dodecenil succínico a 90%, com a reação sendo iniciada por uma mistura igual de N,N'-dimetilbenzilamina (iniciador) e 2,4,6 tris(dimetilaminometil)fenol (acelerador). Essa resina à base de óleo de linhaça epoxidado foi utilizada como matriz para a produção dos compósitos. O hidrocarvão foi obtido a partir de pó de casca de abeto a 280°C, tem aparência de um pó marrom com distribuição de tamanho de partícula de cerca de 400 µm. A análise elementar do hidrocarvão sintetizado foi investigada por espectroscopia de raios-X de energia dispersiva. A resina apresentou propriedades mecânicas positivas, os valores de tração de cerca de 10 MPa e alongamento de ruptura de cerca de 62%. O alongamento à ruptura dos materiais também diminuiu consideravelmente com o aumento das quantidades de carga (10-16% para sistemas hidrocarvão e 20-23% para sistemas SB), conferindo rigidez às amostras (DINU *et al.*, 2021).

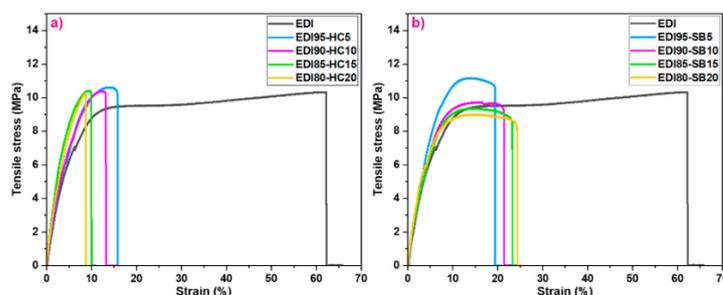


FIGURA 28 - Curvas tensão-deformação dos compósitos a) baseados em óleo de linhaça epoxidado /HC e b) compostos baseados em óleo de linhaça epoxidado /SB

FONTE - DINU *et al.*, 2021

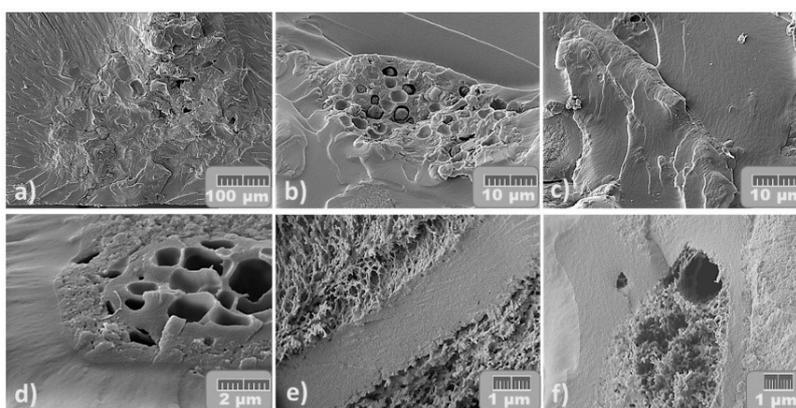


FIGURA 29 - Micrografia MEV das formulações de compósitos óleo de linhaça epoxidado preenchidas com HC em a) 100 µm, b) e c) 10 µm, d) 2 µm, e , f) 1 µm

FONTE - DINU *et al.*, 2021

As fibras orgânicas extraídas de diferentes tipos de madeira, bem como trigo, arroz ou palha de linho, têm sido propostas como uma boa alternativa aos enchimentos inorgânicos. A extração de fibras deve ser feita utilizando tecnologias de baixo custo ambientalmente amigáveis. A madeira é considerada a mestra de todas as fibras orgânicas devido à sua forte

estrutura e altas propriedades mecânicas em comparação com outras fibras orgânicas, outra questão importante na fabricação de compósitos de lignocelulósicos é a disponibilidade local das fibras orgânicas (ELSHEIKH et al. 2022).

Os principais tipos de painéis fabricados se dividem em compensado multilaminado, compensado sarrafeado, chapas de fibras – duras e isolantes, aglomerados, e chapas *Medium-Density Fiberboard* - MDF, *Medium Density Particleboard* - MDP e *Oriented Strand Board* - OSB”. Para cada um destes painéis é utilizado um processo produtivo, uma característica tecnológica e finalidades para usos diferentes, e os principais segmentos que utilizam destes fatores são a indústria moveleira, a construção civil e a produção de embalagens (BIAZUS et al. 2013 e VIDAL, HORA 2014).

As propriedades mecânicas de compósitos de matriz epóxi reforçadas com fibra de palha de trigo que passaram por um processo de fermentação e de não fermentação, concluiu-se que o resíduo agrícola de palha de trigo fermentada pode ser usado com sucesso para reforçar resinas epóxi, proporcionando melhores propriedades de resistência à tração e módulo de Young em comparação com a palha de trigo não fermentada (SOTENKO et al., 2016).

A produção de compósitos, a partir de resíduos plásticos e lignocelulósicos, pode ser implementada como uma solução adequada a correta destinação destes materiais. Os fatores que geram a maior variação nas propriedades mecânicas, físicas e térmicas dos compósitos da madeira plástico são o tipo de resíduo lignocelulósico, o tamanho das partículas e a proporção de mistura utilizada. Este último é diretamente proporcional à capacidade de absorção de água, à temperatura de cristalização e aos módulos de tração e flexão. Por outro lado, o tamanho de partícula e o tipo de fibra impactam diretamente na resistência à tração e à flexão do material compósito, bem como em sua densidade, gerando uma relação direta com o tipo de material vegetal e uma relação inversa com a fibra (LOPEZ, ROJAZ, 2018).

Em outro estudo, Prithivirajan et al. (2015) descreve as propriedades mecânicas de resistência dos compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de coco, fibras de cascas de arroz e compósitos híbridos (em que se aplicam casca de arroz e casca de coco), em relação aos testes de tração, flexão e de impacto. Para os testes, os compósitos foram preparados com a variação de percentuais do teor de partículas de 10 a 50% em peso. Os resultados experimentais foram diferentes diversos em relação às cargas orgânicas especificadas. Os compósitos reforçados com partículas de casca de arroz obtiveram melhores valores de resistência à tração e resistência à flexão em comparação aos compósitos reforçados com fibras de coco. Para os ensaios de resistência ao impacto, compósitos híbridos de cascas de coco e cascas de arroz apresentaram

os maiores valores em relação aos compósitos de casca de arroz e compósitos de casca de coco. Estes resultados demonstram que a utilização de bioparticulados híbridos a partir de resíduos agrícolas em compósitos de matriz polimérica epóxi apresentam possibilidades diversas para o seu aproveitamento.

Para Tarazona (2017), a utilização de materiais de fonte natural para a produção de biocómpósitos tem despertado grande interesse em indústrias e pesquisadores devido seu baixo custo, grande disponibilidade e por serem renováveis e biodegradáveis. Uma opção é a utilização de uma matriz epoxídica a partir de óleo de soja residual. Como reforço utilizou-se borra de café, que foi tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio alcalino com o objetivo de diminuir sua hidrofobicidade e aumentar a interação interfacial dos compósitos poliméricos. Os resultados indicaram que é possível produzir uma matriz epoxídica a partir do óleo de soja residual e utilizá-la como material polimérico na produção de biocómpósitos reforçados com borra de café.

A casca de arroz, por ser um resíduo agrícola em grandes quantidades, corresponde ao principal subproduto gerado da indústria arroseira. Um dos principais destinos para a casca de arroz é a sua disposição a céu aberto ou incineração, isso acarreta graves problemas ambientais, relacionados a poluição da água, do solo e do ar. Deste modo se mostra que há a necessidade de um melhor aproveitamento desse resíduo, que é abundante e de fonte renovável. Uma das formas possíveis é a sua utilização para a produção de materiais, como em compósitos poliméricos, possibilidade ainda pouco explorada. Após os estudos e testes, os compósitos apresentaram atributos tangíveis próximos aos de materiais utilizados na produção de móveis, como madeiras e derivados (SPADA, SEIBERT, MACHADO, 2018).

O reaproveitamento de materiais surge como uma alternativa promissora para mitigar potenciais impactos da reinserção de resíduos e coprodutos no ciclo de produção, agregando valor a eles e proporcionando benefícios ambientais. Neste estudo, a carga orgânica foi obtida a partir de madeira de Resíduos da Construção Civil – RCC. Ao final da pesquisa, ao analisar os resultados obtidos a partir desta análise, foi possível verificar que as propriedades físicas e mecânicas do material composto facilitam sua aplicabilidade com pouca manutenção e maior resistência e durabilidade, a razão de tempo de temperatura/cura aplicada não alterou significativamente na densidade aparente e rigidez dos compósitos produzidos com 20% ou 30% de carga orgânica. Para este estudo, o composto de madeira-epóxi foi preparado utilizando-se a técnica de cura termo, e foram estudados conteúdos de partículas de madeira de 20 e 30% (m/m) com matriz composta por 50% de óleo vegetal epoxidado e resina epóxi à base de 50% de petróleo. A massa

específica dos compósitos estava na faixa de 1130 a 1380 kg/m³, com o menor valor para o teor elevado de partículas de madeira. Os corpos de prova com partículas com 20% de teor de partículas CCWW apresentaram maior resistência à tração do que aquelas com 30% de conteúdo, independentemente dos tamanhos de partículas utilizados. O alongamento na quebra da mistura curada de resinas epóxi (CP2) poderia ser determinado em cerca de 2%, corroborando o fato de que a maior densidade de *crosslinking* da mistura em comparação com a do OSRE curado reduz a ductilidade do material. Os resultados levam à conclusão de que é viável, em um futuro próximo, ter outra opção na destinação de resíduos de madeira da RCC e óleos vegetais reciclados, além de demonstrar a possibilidade de agregar valor aos resíduos utilizados como matéria-prima neste estudo (CAVALCANTI *et al.* 2022).

Os tratamentos alcalinos possibilitam a extração de hemicelulose das fibras, esse material pode ser reutilizado na fabricação de outros produtos, a parte celulósica pode ser aplicada como reforço em compósitos diversos. Assim, todos os componentes das fibras são utilizados. No tratamento alcalino removem-se grandes porções de hemicelulose e degrada-se a celulose cristalina e a lignina, o resultando aparece no aumento de $\pm 2,4\%$ na cristalinidade geral e com um impacto negativo na sua estabilidade térmica. Embora o tratamento alcalino tenha modificado significativamente as fibras de Curauá, não foram observadas alterações importantes nas propriedades mecânicas do compósito, a remoção total da hemicelulose afetou a integridade das fibras celulósicas dificultando sua aplicação como reforço. No entanto, o maior teor de celulose pode ser útil para outras aplicações (RODRIGUES *et al.* 2018).

Uma resina epóxi multifuncional derivada de éter diglicidílico de bisfenol-F modificado com ácido fosfórico (DGEBF) foi utilizada como matriz. Nos biocompósitos desenvolvidos foram usados quatro tipos diferentes de fibras naturais lignocelulósicas, sendo: juta, sisal, coco/coco e bagaço de cana-de-açúcar para reforço. Propriedades mecânicas, por exemplo, resistência ao impacto, resistência à flexão, resistência à tração e módulo etc. foram avaliadas e analisadas. Os compósitos de bagaço apresentam o mais alto desempenho específico de flexão devido à menor densidade. Os compósitos reforçados com fibra de coco e bagaço apresentam maior resistividade elétrica devido à menor densidade da fibra e menor cristalinidade das fibras. A resistividade relativamente mais alta sugere a aplicação industrial na elaboração de produtos como pequenos interruptores, hastes de isolamento, tampas de celular/laptop e computador. (JAMSHAIID *et al.* 2022).

Ramu, S. *et al.* 2022 ao pesquisar as características de compósitos híbridos utilizou como reforço a manta de fibra de bambu (*Bambusoideae*), pó de casca de amendoim (*Cocos*

nucifera), partículas de cobre e enchimentos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas com resina epóxi. A principal responsabilidade dos nano tubos como reforço é melhorar o desempenho dos materiais em mais de 80% e atrair as propriedades desejáveis, como alta absorção de energia específica dos NTCs. Uma extensa investigação foi realizada para determinar a razão em peso entre a densidade total e a taxa de absorção de água do compósito. As resistências máximas à tração e flexão foram 50,66 MPa e 59,03 MPa, respectivamente. As características mecânicas, térmicas, dielétricas, de estrutura morfológica, viscoelásticos e hidrofílicos/hidrofóbicos variam com quantidades variáveis de carga de material. Este artigo de pesquisa acabou por focar a lacuna de pesquisa no carregamento de fibras, taxas de enchimento e combinação dos materiais e material extra não ferroso parcialmente preenchido com os compósitos para melhorar as características mecânicas e térmicas, estabelecidas com a metodologia do trabalho (RAMU, S. *et al.* 2022).

2.11. Processamento de compósitos particulados de matriz termorrígida

Para o processamento compósitos poliméricos depende de como os diferentes materiais usados serão combinados, os compósitos estão intimamente relacionados com seus métodos e processos de fabricação. O processo de fabricação a ser utilizado na fabricação de um compósito depende do que se quer obter como produto final (formato da peça, dimensão e acabamento) e a escala de produção necessária na fabricação. As indústrias de transformação de materiais poliméricos virgens, reciclados e compósitos termoplásticos utilizam diferentes métodos de fabricação, como extrusão (53,7%), injeção (44,0%), termoformagem a vácuo (1,1%), rotomoldagem (0,7%), outros (0,4%), conforme a ABIPLAST (2020).

Os tipos de processos utilizados são em moldes aberto e fechado, a serem relacionados a seguir:

- ✓ Processos em molde aberto
 - Laminação manual (*Hand Lay Up*)
 - Laminação à pistola (*Spray Up*)
- ✓ Processo de centrifugação
- ✓ Enrolamento (*Filament Winding*)
- ✓ Processos em molde fechado

- Moldagem por compressão a quente(SCM)
- Processo de injeção (RTM)
- Processo por Pultrusão

Dentre os processos mais aplicados às resinas epóxi, o processo de moldação por compressão a quente (adotado nesta pesquisa) é uma das técnicas mais utilizadas para o processamento e combinação destes materiais poliméricos. Neste processo, os materiais são colocados num molde e submetidos a condições de temperatura, pressão e tempo, capazes de fundir os respectivos materiais, compactá-los e proceder a fase de cura, de forma a obter as amostras desejadas (JAAFAR *et al.* 2019).

Comparada ao processo de moldagem por injeção, a moldagem por compressão oferece várias vantagens, como baixo custo e mínimo desperdício de materiais, enquanto a moldagem por injeção envolve canais, *sprues* e comportas. Liu *et al.* (2007) em seus estudos demonstrou que as amostras produzidas pelo processo de moldagem por compressão a quente apresentaram propriedades mecânicas superiores às produzidas por moldagem por injeção.

A seguir são apresentadas as principais características do processo de moldagem por compressão a quente utilizados no estudo, foi considerado os métodos de conformação modular, de alta produtividade e que envolvem altas taxas de cisalhamento, favoráveis na destruição dos aglomerados particulados.

2.11.1. Processos em molde fechado – Moldagem por compressão a quente (SMC)

Este processo consiste na compressão de reforços juntamente com uma matriz que é adicionada sobre a forma líquida por cima do reforço. Também pode ser utilizado para a compressão de pré-impregnados (adotado nesta pesquisa), em que após preparados, os materiais são adicionados ao molde e neste são aquecidas as partes superior e inferior até a temperatura desejada do processo. Devido à temperatura e pressões do processo, necessariamente, os moldes devem ser metálicos (DE MOURA *et al.*, 2011; e JAAFAR *et al.* 2019 e ADAMS *et al.*, 2020).

A moldagem por compressão de termofixos é o processo de colocação do material em um molde de duas partes instalado em uma prensa hidráulica aquecida (Figura 30), sob pressão

hidráulica e temperatura controlada, o material termoendurecível líquido deverá passar pelo processo de cura. Além dos parâmetros térmicos, várias outras decisões devem ser tomadas que dependem da geometria da peça e do ferramental utilizado. Esses parâmetros incluem a necessidade de realizar uma pré-consolidação, e se for necessário um processo de pré-aquecimento. Este processo é capaz de fabricar laminados de alta qualidade em grandes volumes (ADAMS *et al.* 2020).

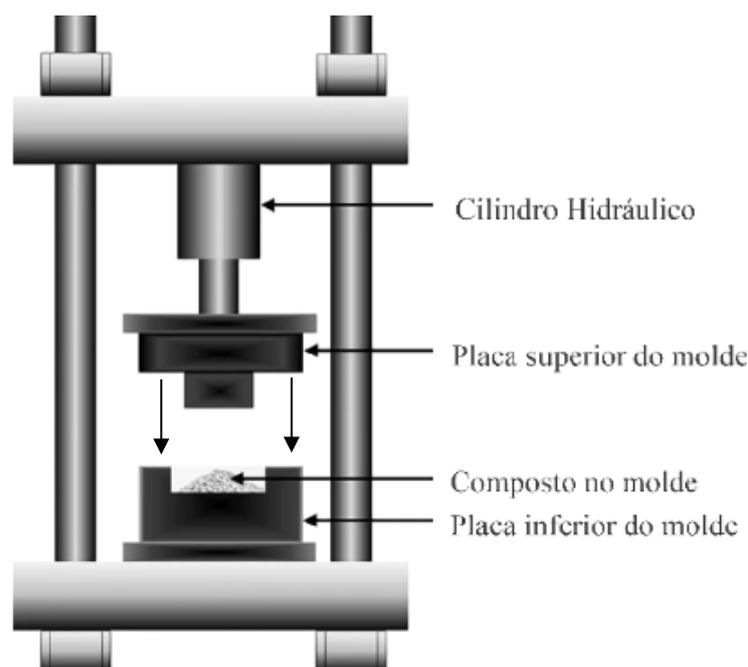
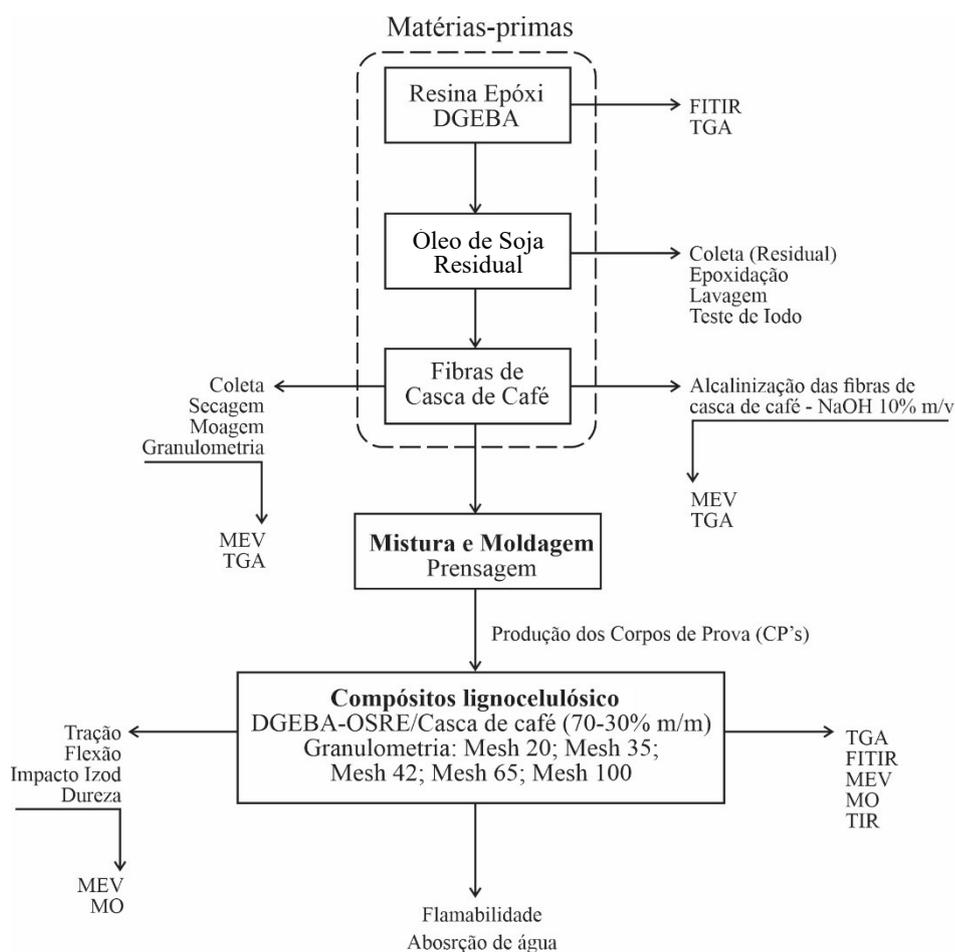


FIGURA 30 - Esquema do processo de fabricação por compressão a quente - SCM
FONTE – Adaptado de DE MOURA *et al.*, (2011) e ADAMS *et al.* (2020)

As condições de moldagem se baseiam em três elementos: temperatura, pressão e tempo de cura. A temperatura é adotada de acordo com cada tipo de resina epóxi e possui uma determinada temperatura atribuída a cada tipo de resina, o aquecimento é obtido por meio de resistências elétricas tipo cartucho, braçadeira ou estufa. A pressão e tempo de cura também vão variar conforme cada tipo de resina utilizada (DE MOURA *et al.*, 2011 e ADAMS *et al.*, 2020).

3 MÉTODOLOGIA

Neste capítulo serão descritas as atividades experimentais a serem desenvolvidas, todos os materiais empenhados, ensaios e equipamentos que serão utilizados para alcançar os objetivos desta pesquisa. Assim, serão descritas as matérias-primas e o planejamento experimental na preparação, produção e caracterização de painéis compósitos constituídos de resíduos lignocelulósicos e misturas de resinas epóxi sintética e de óleo vegetal residual epoxidado, pelo processo de Moldagem por Compressão a quente a quente. Também será apresentado as técnicas empregadas para a caracterização das propriedades físico-químicas, mecânicas, morfológicas e ao final os ensaios de flamabilidade e absorção de água dos painéis compósitos. A Figura 31 demonstra esquematicamente, a estrutura do modelo de análise experimental dos materiais compósitos investigados.



NOTA: Termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG), espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia óptica (MO), Termografia por infravermelho (TIR)

FIGURA 31 – Diagrama do procedimento simplificado de preparação e caracterização dos compósitos

A operacionalização do procedimento experimental e a definição das frações volumétricas, de modo a identificar os teores da matriz e do reforço orgânico, bem como a forma e a padronização das partículas, foram embasadas em estudos já realizados sobre compósitos poliméricos com resinas termofixas e partículas vegetais. Para este estudo, foi adotado a nomenclatura de “partícula” para identificar as fibras de casca de café. Conforme descrito por Callister e Rethwisch (2015), partícula é uma porção de um sólido com tamanhos aproximadamente iguais nas três dimensões, nomeadas de partículas grandes, com aproximadamente $\sim 1\mu\text{m}$, normalmente identificada de fase dispersa.

Para o início do procedimento experimental, verificou-se ser necessário a definição de variações dos compósitos estudados, quanto às frações volumétricas das matérias-primas, quantitativos dos elementos e granulométrica das partículas.

Para evitar a discrepância em relação aos resultados em decorrência das variações nas amostras de resíduos de casca de café e de óleo de soja residual, foi utilizado apenas um lote destes materiais para a caracterização e preparação de todas as amostras avaliadas neste estudo. As etapas de caracterização dos painéis compósitos constituídos de resíduos lignocelulósicos e misturas de resinas epóxi sintética e de óleo vegetal epoxidado foram efetuadas nos seguintes laboratórios:

- I. Laboratório de Biocombustíveis, Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG);
- II. Núcleo de Excelência em Aproveitamento Sustentável de Resíduos Sólidos, Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG);
- III. Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise e Análise Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG);
- IV. Laboratório do Grupo de Inovação e Tecnologia em Materiais (GiTeM), Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG);
- V. Centro Avançado de Pesquisa da Madeira, Móveis e Novos Materiais (CEPAM3), Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG);
- VI. Centro Multiusuário de Termografia Científica. O CEMTEC, Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG);
- VII. LABBIO - Laboratório de Bioengenharia - Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG);
- VIII. Laboratório de Materiais (LM) do Centro Estadual de Educação Técnica Talmo Luiz Silva (CEET Talmo Luiz Silva), João Neiva, ES.

Foram elaboradas análises preliminares das formulações de Corpo de Prova (CP) elaborados com amostras de resíduos de casca de café, resina epóxi e de óleo de soja residual epoxidado para definir o processo de elaboração e conformação dos compósitos híbridos. Nos testes preliminares foi identificado o escoamento/decantação da matriz polimérica em formulações com reforço de casca de café abaixo de 20% em massa, o que resultou em peças sem uniformidade estrutural. Para as peças com formulação acima de 30% de reforço não foi identificada alteração significativa nos resultados obtidos entre as amostras submetidas a caracterização mecânica (tração, cada ensaio com duas repetições) e térmica por termogravimetria.

3.1. Sistematização do procedimento experimental

Para o início do estudo em laboratório, fez-se necessária a sistematização do seu procedimento experimental, composto pelas etapas de caracterização dos materiais; confecção dos Corpos de Prova (CP's) e os diversos ensaios com os CPs. A seguir são apresentados os materiais, procedimentos e equipamentos utilizados neste trabalho, bem como as técnicas de caracterização realizadas nos CP's dos painéis compósitos constituídos de resíduos lignocelulósicos e misturas de resinas epóxi sintética e de óleo vegetal epoxidado.

Neste capítulo, inicialmente, é apresentada a formulação e preparação dos compósitos com a utilização da matriz polimérica, óleo de soja residual epoxidado e reforço lignocelulósicos. Posteriormente serão apresentados os testes para caracterização dos materiais, testes mecânicos e análise térmica e por imagem dos CP's.

3.1.1. Caracterização e Preparação da matriz polimérica - Resina Epóxi DGEBA

Em função de apresentar facilidade durante o processamento, baixa contração e boa fluidez, a resina epoxídica mais utilizada em diversas aplicações é o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), que ocorre a partir da reação entre a epícloridrina e o bisfenol A, em relações estequiométricas que podem variar de 10:1 até 1,2:1, com isso pode-se obter de resinas líquidas até resinas sólidas (LIMA; DE ASSUMPCÃO, 2019). O agente de cura ou endurecedor é quem determina algumas propriedades finais do produto em epóxi, tais como *pot-life*, tempo de cura, resistência química e mecânica. O uso de anidridos como reticulante são normalmente utilizados em resinas epóxis em que são requeridos alta performance como

maiores temperaturas de operação e maior resistência mecânica. Neste trabalho utilizou-se a amina tetrahidrometo-iiifotólico.

Neste estudo foi utilizada resina epóxi do tipo DGEBA de marca Araldite® GY 260 (Bisfenol A resina epóxi), endurecedor Aradur 956 (anidrido tetrahidrometo-iiifotólico) e acelerador DY062 (Benzyldimethylamine) todos fabricados pela Hunstman Química do Brasil Ltda.

A apresentação da resina DGEBA é na forma líquida, não modificada, de alta viscosidade, formulada à base de Bisfenol A, as especificações são fornecidas através da Tabela 5.

TABELA 5
Especificações da resina epóxi do tipo DGEBA Araldite® GY-260

PROPRIEDADES	UNIDADE	VALORES
Estado físico	-	Líquido
Viscosidade a 25 °C (DIN 53015)	mPas	12.000 - 16.000
Equivalente epóxi	g Eq ⁻¹	185 - 196
Teor epóxi	Eq kg ⁻¹	5,10 - 5,40
Cor	Gardner	≥ 3
Massa específica a 20 °C	g/cm ⁻³	1,20

Fonte: HUNSTMAN, 2011; Cavalcanti *et al.*, 2022

O endurecedor utilizado é a amina cicloalifática modificada Aradur® 965 é livre de fenol e baixa viscosidade, as especificações encontram-se na Tabela 6.

TABELA 6
Especificações do endurecedor amínico cicloalifático Aradur® 965

PROPRIEDADES	UNIDADE	VALORES
Estado físico	-	Líquido
Viscosidade a 25 °C (DIN 53015)	mPas	100 - 300
Equivalente epóxi	g Eq-1	94
Teor epóxi	Eq kg-1	2,47 – 2,60
Cor	Gardner	≥ 4
Massa específica a 20 °C	g/cm ⁻³	1,05

Fonte: HUNSTMAN, 2011; Cavalcanti *et al.*, 2022

O acelerador DY 062 da Huntsman é um acelerador à base de benzil dimetilamina. Tem viscosidade extremamente baixa. Utilizado para sistemas epóxi de cura ambiente e em alta temperatura. A base de amina terciária, é utilizado em diversas aplicações como acelerador de cura para sistemas epóxi de bisfenol A e compatível com endurecedores de anidrido, poliamida e poliamina. Reduz os tempos de secagem e da cura total dos sistemas epóxi em geral sem afetar as propriedades mecânicas e químicas da matriz. As especificações do acelerador DY 062 encontram-se na Tabela 6.

TABELA 7
Análise física/química da amina terciária DY062

PROPRIEDADES	UNIDADE	VALORES
Estado físico	-	Líquido
Viscosidade a 25 °C (DIN 53015)	mPas	> 10
Teor epóxi	Eq kg-1	2,47 – 2,60
Cor	Gardner	Incolor,
Massa específica a 20 °C	g/cm ³	0,890 a 0,910

Fonte: HUNSTMAN, 2011; Cavalcanti *et al.*, 2022

A composição da resina epóxi formulada para esta pesquisa foram definidas antecipadamente. Para determinar o equivalente em massa da resina GY 260 adotou-se a média do equivalente da especificação do fabricante, conforme a Tabela 4, e para o equivalente ativo do endurecedor Aradur® 965, adotou -se os valores descritos na Tabela 5, desta forma para determinar a quantidade em partes por peso (pp) de endurecedor 965 para o sistema DGEBA em estudo, foi utilizada a EQ. 1:

$$X = \frac{ppGY260 \times pp965}{pp \% Epoxi} \quad (1)$$

Onde:

X = quantidade de endurecedor para pp GY260.

pp GY260 = Média do equivalente epóxi da resina GY260 (tabela 4);

pp 965 = Média do equivalente epóxi da resina Aradur® 965 (tabela 5)

pp % Epoxi = % peso equivalente epóxi

A incorporação do acelerador DY 062 é determinada pelo fabricante em $\pm 1,5\%$ em massa da mistura em elaboração. As razões entre os componentes: resina, agente de cura e acelerador; com as respectivas quantidades de cada componente, foram pesadas em balança analítica com precisão de $\pm 0,01\text{g}$ e resguardados para posterior mistura. Os percentuais definidos, para uma porção de 100g são apresentados na Tabela 7.

TABELA 7
Descrição da composição básica da resina epóxi DGEBA – percentuais de cada componente para 100g

COMPONENTE	VALOR ¹	UNIDADE	PERCENTUAL
DGEBA ARALDITE® GY-260 - Resina	50,00	g	58,25 %
ARALDUR® 955 - Endurecedor	48,25	g	40,19%
DY062® - Acelerador	1,75	g	1,57%
TOTAL	100,0	g	100%

NOTA – Partes em massas para cada um dos componentes

Os componentes Araldite GY 260 (Bisfenol A resina epóxi), Aradur 956 (anidrido tetrahidrometo-ilfotólico) e acelerador DY062 (Benzyldimethylamine) foram adquiridos dos mercados locais.

3.1.2. Preparação do Óleo de Soja Residual Epoxidado (OSRE)

Para este projeto de pesquisa foi utilizado o método de epoxidação química por reação heterogênea catalisada que é o método comumente empregado em pesquisas com óleos vegetais (MUSTAPHA *et al.*, 2019; LAGE *et al.* 2021). O ácido peroxiacético será formado *in situ* pela reação do peróxido de hidrogênio aquoso e ácido acético na presença de uma resina de troca iônica ácida como catalisador.

3.1.2.1. Processo de epoxidação via perácido formada in situ

O procedimento adotado para epoxidação do OSRE foi o proposto para reação heterogênea catalisada por Lage *et al.* (2021). A epoxidação do OSRE foi realizada em um reator mecanicamente agitado com condensador de refluxo, com a jaqueta acoplada a um banho termostático (Lucadema, SP). Cinquenta gramas do OSRE foram adicionados ao reator juntamente com 22,1 g de Amberlite IR-120 como um catalisador heterogêneo, enquanto o reator estava sendo aquecido. Ao atingir a temperatura desejada de 70 °C, uma solução composta por 16 ml de peróxido de hidrogênio 50 % (m/m) e 4,5 ml de ácido acético anidro foi adicionada ao reator em um período de 5 horas com agitação constante a 500 rpm. Ao chegar a 5h, a água destilada foi adicionada ao reator em temperatura ambiente para interromper as reações. O produto resultante, o óleo de soja residual epoxidado - OSRE, foi extraído com água destilada morna para remover compostos polares residuais. Posteriormente, foi usado éter dietílico para remover vestígios de água e o solvente foi removido do OSRE em um evaporador rotativo. O OSRE foi colocado em uma incubadora a 50°C por 12 h para remover o solvente residual (LAGE *et al.* 2021).

3.1.2.2. Determinação de índice de iodo

Os Valores de Iodo (IV) do óleo de cozimento residuais e do óleo de resíduo epoxidizado foram determinados de acordo com a norma ASTM D5554-95 (2011) e a conversão de duplo título de óleo de resíduo para anéis aromáticos (ou seja, grupos epóxi) foi determinada pela EQ. 2:

$$DBC(\%) = 100 \left(\frac{IV_{WCO} - IV_{EWO}}{IV_{WCO}} \right) \quad (2)$$

Onde IV_{WCO} é o valor do iodo do óleo de soja residual epoxidado e IV_{EWO} é o valor do iodo do óleo de soja epoxidizado. Posteriormente, o óleo de residual epoxidado foi analisado pela espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) usando um espectotômetro Shimadzu IRAffinity-1, com um detector DLATGS. Os espectros foram obtidos dentro da região do número de ondas de 700 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Um acessório atenuado de refletância total ZnSe Crystal foi empregado para as aquisições de espectros das amostras.

3.1.2.3. Determinação da viscosidade

A viscosidade mede a resistência de um líquido em fluir (escoar) e não está diretamente relacionada com a densidade do líquido. A escolha de qual modelo de viscosímetro que deve ser usado depende do propósito da pesquisa e da faixa de viscosidade do líquido a ser investigado (VERTCHENKO & VERTCHENKO, 2017).

Para determinar a viscosidade do óleo de soja e do óleo de soja residual epoxidado, foi aplicado o método da norma ASTM D445-03, foi utilizado em um viscosímetro analógico disponível na Escola de Engenharia da UFMG, apropriadas para a faixa de viscosidades das amostras à temperatura ambiente (25°C). Para fins de comparação foram executados três testes com o óleo de soja e o óleo de soja residual epoxidado. Ao final, foi elaborado um gráfico que demonstra o comportamento e em relação ao tempo de escoamento a temperatura de 25°C.

3.1.2.4. Ensaio de teor de cinzas

Para determinar o teor de cinzas na matriz DGEBA-OSRE foi aplicado os procedimentos da norma ASTM D5630-13 que define os parâmetros de resíduo inorgânico no polímero. A amostra (10 g) da matriz foi calcinada em mufla, com temperatura e taxa de aquecimento controladas entre 1000 e 1200 °C. De acordo com a norma, resíduos inorgânicos de incineração de polímeros podem ser antibloqueio, enchimentos, pigmentos, reforços, resíduos de catalisador, corantes, entre outros. Os valores quantitativos de cada componente são variáveis importantes do processo de fabricação.

3.2. Caracterização da Casca de Café

As partículas de casca de café *in natura* foram preparadas de modo a identificar o comportamento das mesmas ao serem incorporadas a matriz polimérica. Os resíduos de casca de café foram secas em estufa de circulação de ar forçado em temperatura de $105,0 \pm 2,0$ °C por 24 horas para remoção da umidade excessiva e colocado em um dessecador por 60 minutos. Após atingir temperatura ambiente, as partículas foram pesadas em balança analítica de precisão 0,1 mg, os valores apurados foram tabelados em uma planilha eletrônica, em seguida foram acondicionadas em plásticos lacrados para manter as características.

3.2.1. Definição de massa e densidade

A densidade é calculada dividindo a massa de um objeto por seu volume. Em essência, a densidade da casca de café é o peso desta proporcionalmente ao seu volume. Na metodologia aplicada para determinação da massa específica real com, no mínimo, duas casas decimais, foi utilizado uma balança analítica Bel M214-AIH de precisão 0,1 mg para a determinação da massa, e balões volumétricos de capacidade de 10 ml ($\pm 0,04$ ml) para acondicionar os resíduos de casca de café.

Para a determinação da densidade básica das cascas de café tratadas e não tratadas, foi adotado como referência a descrição dos métodos descritos pelas normas ABNT NBR 11941 (2003) e ASTM D2395 (2017). Foi baseada no volume seco em forno usando o método de deslocamento de água, com Becker de 1000 ml calibrado e balança analítica de precisão 0,1 mg.

3.2.2. Ensaio de teor de água

Polímeros reforçados com partículas vegetais (compósitos), apresentam natureza hidrofílica destas partículas, isso ocorre em consequência das hidroxilas presentes na celulose, hemicelulose e lignina presente em sua composição. Ocorre significativo aumento da capacidade de absorção de água das partículas quando comparado com o polímero, isoladamente quando estes materiais são expostos à umidade, ou mesmo serem submersos em meio aquoso, quando aplicados (DA NÓBREGA *et al.* 2021).

Para determinar o teor de umidade (TU%) das partículas de caca de café, sejam tratadas e não tratadas, foi adotado as diretrizes das normas ABNT NBR 14929-17 e ASTM D4442-20. Essas normas descrevem o método para determinar a umidade do material por secagem em estufa. Neste método utiliza-se de um cadinho de porcelana, limpo e seco em estufa, em seguida, é retirado da estufa com o auxílio de pinça metálica e luva de proteção e colocado em um dessecador por 30 minutos. Após atingir temperatura ambiente, o recipiente foi pesado em balança analítica de precisão 0,1 mg, os valores apurados foram tabelados em uma planilha eletrônica. As amostras da casca de café foram colocadas em recipiente já separado com aproximadamente 2g, em seguida pesado e anotado o valor. O conjunto material-recipiente foi colocado estufa convectiva a 105 ± 2 °C, por 48 horas. Após o período na estufa, o recipiente com o material foi imediatamente colocado em um dessecador por 30 minutos.

Após o período de resfriamento, todo o conjunto foi pesado e os valores anotados. Apurados os valores da massa do recipiente (MR), massa da amostra úmida (MAU, % b.u.), massa da amostra úmida e recipiente (MAUR), massa da amostra seca e recipiente (MASR), foi possível calcular a massa da amostra seca (MAS) e, conseqüentemente, determinação do teor de umidade, conforme EQ. 3:

$$TU\% = \frac{MAUR - MASR}{MAU} \cdot 100 \quad (3)$$

A absorção de água é uma preocupação crítica na aplicação de partículas lignocelulósicas ou compósitos reforçados com resíduos orgânicos para fins de construção, especialmente para uso externo a absorção de água aumenta quase linearmente com o tempo de imersão até que o seu estado de equilíbrio (nível de saturação) seja alcançado (ARMAN, CHEN, AHMAD, 2021).

3.2.3. Tratamento químico das partículas de Casca de Café

As partículas de Casca de Café foram submetidas ao tratamento de alcalinização para identificar o comportamento das mesmas ao serem incorporadas a matriz polimérica. O intuito da modificação química das partículas em álcali está relacionado à alteração das propriedades mecânicas dos materiais compósitos referentes a adesão interfacial partícula/matriz. Neste processo ocorre a desfibrilação de feixes de fibras lignocelulósicas (Figura 32), o que resulta no aumento da área superficial que fica em contato entre substrato-matriz, outro fator importante é a limpeza das partículas quanto a lignina e óleos que podem permanecer na superfície externa das mesmas (GUNES *et al.* (2019).

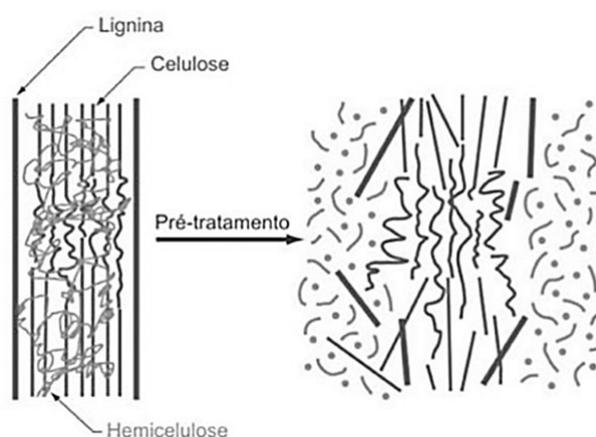


FIGURA 32 – Esquema representativo das alterações estruturais e modificação química das partículas.

FONTE - GUNES *et al.* (2019).

Mesmo considerando as vantagens do uso de álcali no tratamento de partículas vegetais conforme descrito na literatura, entretanto, durante o tratamento pode ocorrer a degradação por tempo de exposição, concentração da solução alcalina preparada e temperatura do processo, que resulta em fatores prejudiciais às propriedades das partículas em aplicações estruturais. Para evitar estas falhas de processo, testes preliminares para tratamento químico das partículas foram executados observando os parâmetros de aspecto e forma das fibras, controle da temperatura e o tempo de imersão em solução.

3.2.3.1. Alcalinização das partículas de casca de café

O tratamento alcalino em solução de hidróxido de sódio (NaOH 10% m/v) foi aplicado as partículas de resíduos de casca de café, por imersão durante 3 horas a 80 °C, foi utilizado um agitador mecânico, para remoção da hemicelulose solúvel indesejada, lignina e, camadas gordurosas presentes na superfície das partículas. Em seguida as partículas passaram por um processo de filtragem e foram lavadas abundantemente com água destilada para remoção das impurezas e componentes solúveis resultantes do tratamento químico até atingir pH 7. Ao final as partículas foram secas em estufa a 105 °C por 24 horas. Esta etapa foi realizada no Núcleo de Excelência em Aproveitamento Sustentável de Resíduos Sólidos e no Laboratório de Biocombustíveis da Escola de Engenharia da UFMG (DEMEC).

3.3. Caracterização por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

A caracterização por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR foi utilizada para obter informações sobre a estrutura molecular e ligações químicas das substâncias estudadas e a identificação das principais moléculas que compõe o material estudado (Figura 33). Para acompanhar e descrever o processo de epoxidação de óleos vegetais foi realizada de acordo com as normas ASTM E168-16 e ASTM E1252-98 (2013), estes parâmetros são importantes para controle de qualidade do polímero e análise de contaminação superficial ou interna, bem como, para descrever a formação do grupo epóxi e identificar reações colaterais como a abertura do anel epóxi (TARAZONA, 2017).



FIGURA 33 – Equipamento espectrofotômetro de infravermelho IRAffinity-1, marca SHIMADZU.

A formação de anéis oxirano no óleo de soja e óleo de soja epoxidado, bem como da resina epóxi, é caracterizada pela presença do grupo epóxi, e a presença das bandas características desse grupo permitem a sua determinação no espectro de infravermelho. Segundo Lage (2021), o grupo epóxi apresenta três bandas características, nas regiões de cerca 1250 cm^{-1} , de $950\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ e de $865\text{-}785\text{ cm}^{-1}$. A primeira banda, situada em aproximadamente 1250 cm^{-1} corresponde à deformação axial simétrica do anel epóxi, em que todas as ligações do anel expandem-se e contraem-se nesta fase. Para as resinas epóxi, a segunda banda aparece em torno de 916 cm^{-1} , e pode ser atribuída à deformação axial assimétrica do anel, na qual a ligação C-C aumenta e há contração das ligações C-O (LAGE, 2021 e TARAZONA, 2017).

Para as resinas epóxi, geralmente, a terceira banda aparece em torno de 830 cm^{-1} , associada à deformação simétrica no plano da ligação C-O-C. A primeira e a terceira bandas são impróprias para uma análise quantitativa. Segundo Lage (2021), para a análise de sistemas epóxi, o infravermelho é intensivamente usado para investigar o comportamento do grupo epóxi.

3.4. Análise Termogravimétrica e Termogravimetria derivada

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TGA) compreende em uma técnica que determina a variação da massa da amostra (perda ou ganho) em função da temperatura e do tempo. No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, são apuradas as curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t).

Para determinar a perda e/ou ganho de massa, em porcentagem, e temperatura de decomposição (ou degradação, Td) em cada evento térmico, o método padrão ASTM E1131-20 para análise de composição por termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) foi adotado usando um analisador termogravimétrico Shimadzu DTG-60 (Japão). Cinco amostras de 14 ± 1 mg em porta-amostras (cadinho) de alumina foram aquecidas de 25 a 700 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/ e proteção (20 mL/min). Os testes das amostras analisadas foram feitos em triplicata.

3.5. Formulação

Para a preparação dos compósitos foi utilizada a matriz epóxi: diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) + Amina Tritetiltetramina (TETA). Essa composição da resina DGEBA e o sistema TETA, tem como processo padrão de cura duas situações, primeiro em temperatura ambiente com o mínimo em 24-48h para o endurecimento ou ainda, 4h a temperatura ambiente mais 4h em estufa a 60°C (HUNTSMAN, 2011).

Porém, para este estudo foi adotado metodologia diferente para todo o processo de elaboração e cura dos CP's, a partir dos procedimentos descritos por Lage (2021). Após a preparação dos componentes da resina epóxi e a mistura com a carga orgânica, o processo de cura se inicia com o molde metálico (matriz) pré aquecido a 150°C para recebimento da mistura e, em seguida, o molde é colocado na estufa a uma temperatura controlada de 60°C durante 08 (oito) horas.

A formulação e preparação dos painéis compósitos constituídos de resíduos lignocelulósicos de casca de café adicionadas a mistura de resina DGEBA e de óleo vegetal residual epoxidado a serem estudados, conforme a literatura científica estudada, considerou a disponibilidade de matérias-primas e equipamentos disponíveis para utilização nos laboratórios disponíveis. O percentual, em massa, dos componentes utilizados, sendo a matriz polimérica e o agente de reforço (casca de café) para a definição dos CP's foi estruturado da seguinte forma: 100%(OSRE)/0%(Partículas); 100%(DGEBA)/0%(Fibra); 70%(Matriz)/30%(Partículas).

Testes preliminares de tração e flexão foram feitos de modo a auxiliar na elaboração e conformação dos corpos de prova finais. Nesta etapa inicial da pesquisa, foi possível

identificar que os compostos com excesso de resina DGEBA, apresentaram pouca resistência e facilidade de deformação e ruptura. Este comportamento foi associado à variação no número de segmentos moleculares, que apresentam mobilidade dentro do retículo macromolecular, devido à presença de pontos não reagidos na molécula (CICHELLI, *et al.* 2018).

Outro fator identificado foi o escoamento e decantação da matriz polimérica em formulações com reforço orgânico abaixo de 20% em massa, o que resulta em peças sem uniformidade estrutural. Como a tenacidade está associada à capacidade do material em resistir à fratura, tanto no início quanto na propagação do evento, nos testes preliminares foi possível analisar o comportamento das formulações acima de 30% quanto a esta propriedade, o que resultou em material inadequado por esfarelamento ou má homogeneização do reforço. Assim, os testes preliminares permitiram concentrar os estudos na proporção de 70% Matriz e 30% Partículas, as demais formulações se apresentaram inadequadas frente aos objetivos da pesquisa. As variações dos CP's a serem estudados apresentado na Tabela 9.

Tabela 9
Elaboração e Conformação dos corpos de prova.

Identificação do compósito	Matriz Polimérica	Proporção Matriz¹	Carga Orgânica²	Granulometria	Partícula ϕ (mm)
CP1 - O	OSR	100%	0%	-	-
CP2 - D	DGEBA	100%	0%	-	-
CP3 - DOP	DGEBA – OSRE	70%	30%	Mesh 20	> 0,841
CP4 - DOPa	DGEBA – OSRE	70%	30%	Mesh 20	> 0,841
CP5 - DOP	DGEBA – OSRE	70%	30%	Mesh 35	> 0,500
CP6 - DOPa	DGEBA – OSRE	70%	30%	Mesh 35	> 0,500
CP7 - DOP	DGEBA – OSRE	70%	30%	Mesh 42	> 0,355
CP8 - DOPa	DGEBA – OSRE	70%	30%	Mesh 42	> 0,355
CP9 - DOP	DGEBA – OSRE	70%	30%	Mesh 65	> 0,212

Identificação do compósito	Matriz Polimérica	Proporção Matriz ¹	Carga Orgânica ²	Granulometria	Partícula ϕ (mm)
CP10 - DOPa	DGEBA – OSRE	70%	30%	Mesh 65	> 0,212
CP11 - DOP	DGEBA – OSRE	70%	30%	Mesh 100	> 0,149
CP12 - DOPa	DGEBA – OSRE	70%	30%	Mesh 100	> 0,149

NOTA: 1 - Composição dos percentuais (%) da matriz polimérica (50% DGEBA + 50% de OSRE). 2 - Percentuais (%) reforço de casca de café.

NOTA: P – Partículas de casca de café não tratadas; Pa – Partículas de eucalipto alcalinizadas; D – Matriz DGEBA (Resina Epóxi); O – OSRE (Óleo de Soja Residual Epoxidado)

As peneiras utilizadas para peneirar e separar as partículas utilizadas, tem as seguintes medidas: 20 Mesh, 35 Mesh, 42 Mesh, 65 Mesh e 100 Mesh. As partículas de Casca de Café obtidas foram classificadas em um agitador de montagem de peneira.

O composto estudado foi preparado utilizando-se a técnica de termo cura e foram estudados conteúdos com a matriz composta por óleo vegetal residual epoxidado 50 %, resina epóxi à base de petróleo 50% e partículas de casca de café de 70 %-30% (m/m), respectivamente. A massa específica dos compósitos foi na faixa de $\pm 1.130 \text{ kg/m}^3$, sendo este valor referente as formulações de partículas de casca de café.

Para este experimento foi considerado a adoção de oito condições experimentais e cinco corpos de prova para cada condição, assim, será preparado um total de 60 CP's devidamente identificados para a sequência de ensaio.

3.5.1. Produção dos compósitos híbridos

Neste tópico é apresenta as etapas para produção dos materiais compósitos e suas formulações. A preparação dos compósitos foi efetuada no laboratório do Núcleo de Excelência em Aproveitamento Sustentável de Resíduos Sólidos, Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

A Figura 34 apresenta o delineamento de fabricação para obtenção dos materiais compósitos e suas possíveis aplicações.



FIGURA 34 - Compósitos híbridos constituídos de resíduos lignocelulósicos (casca de café) e misturas de resinas epóxi sintética e de óleo vegetal epoxidado: a) aproveitamento de resíduos para a produção de materiais compósitos, b) processo de fabricação por moldagem a quente e análise de adesão interfacial e (c) aplicações estruturais do novo compósito.

3.5.1.1. Preparação dos resíduos de casca de café

Os resíduos de casca de café foram cedidos pela Coocafé Manhuaçu – Minas Gerais, sem nenhum tratamento prévio. Assim, as cascas de café foram separadas manualmente de gravetos, folhas e demais impurezas, posteriormente foram lavadas em água corrente de modo a retirar as sujidades que acompanham os resíduos, em seguida foram secas em estufa de circulação de ar forçado em temperatura de 105,0 por 24 horas para remoção da umidade excessiva e colocado em um dessecador por 60 minutos. Após atingir temperatura ambiente, as partículas foram pesadas em balança analítica de precisão 0,1 mg, os valores apurados foram tabelados em uma planilha eletrônica.

Para obter o material particulado, os resíduos de casca de café foram triturados em um moinho a discos Rototec com regulagem para pó fino/grosso (Figura 33). As peneiras utilizadas para classificar e separar as partículas trituradas, tem as seguintes medidas: 20 Mesh, 35 Mesh, 42 Mesh, 65 Mesh e 100 Mesh. As partículas de casca de café obtidas foram classificadas em um

agitador de montagem de peneira e as frações de partículas com tamanhos menores que 1 mm (18 # Tyler) e dentro de uma faixa de tamanho de 0,149 mm (100 # Tyler) a 1 mm (18 # Tyler) foram separadas para uso como reforço na produção dos painéis (Figura 33).

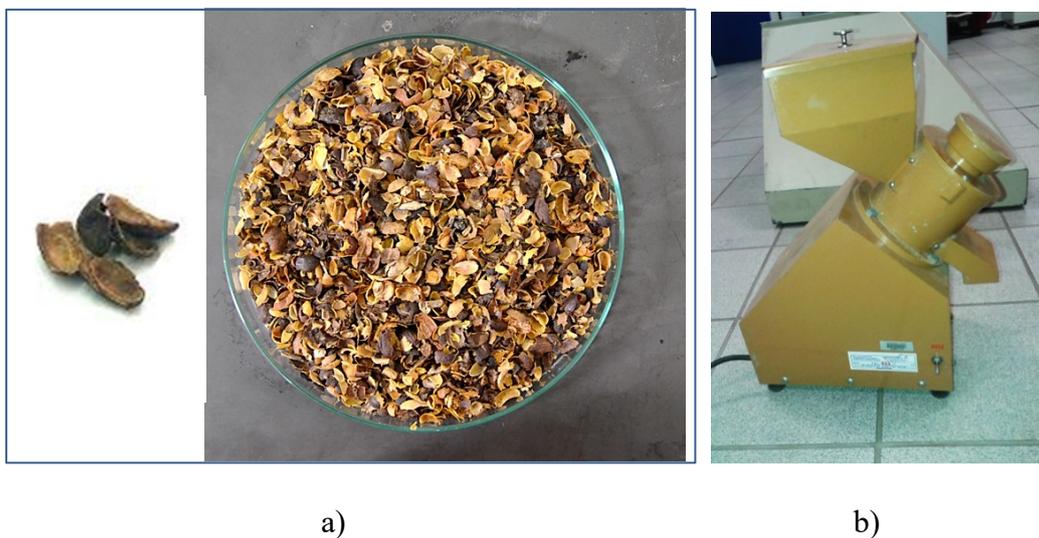


FIGURA 33 – Trituração das cascas de café: a) Casca de café e b) moinho a discos Rototec.

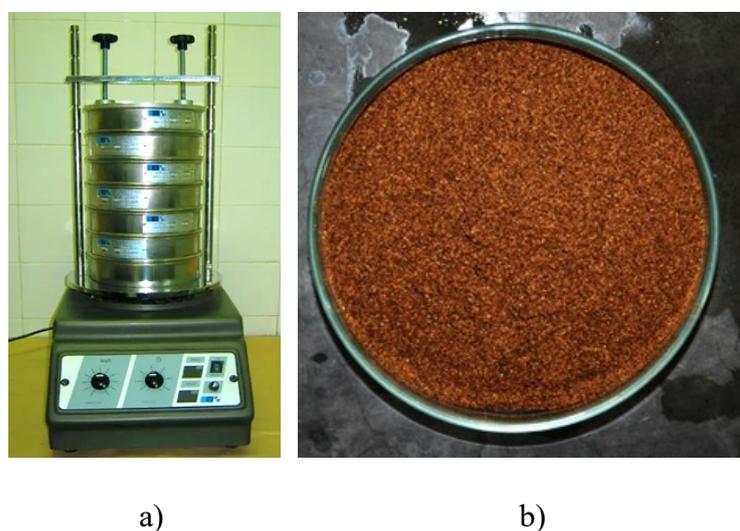


FIGURA 34 – Peneiramento das partículas: a) agitador de montagem de peneira e b) partículas peneiradas/classificadas.

Após o processo de peneiramento, as partículas foram acondicionadas em embalagens herméticas para manter as características e identificadas por peso e data para posterior utilização. As partículas de resíduos de casca de café *in natura* foram preparadas de modo a apurar o comportamento das mesmas ao serem incorporadas a matriz polimérica.

3.5.1.2. Produção do óleo de soja residual epoxidado e da resina epóxi

A resina epóxi do tipo DGEBA e o óleo de soja residual epoxidado que receberam o reforço de resíduos de casca de café para elaboração dos corpos de prova, foram preparados de acordo com as condições experimentais apresentadas na Tabela 9.

O teor mínimo de partículas de resíduos de casca de café utilizados na preparação dos painéis foi determinado por testes preliminares a 30 % (m/m). Quantidades de partículas abaixo do mínimo determinado resultaram em misturas heterogêneas de partículas de resíduos de casca de café e mistura da resina epóxi, neste caso ocorreu a decantação da resina antes do processo de cura, a parte superior dos materiais apresentou baixa interação das partículas com a resina que se concentrou na parte inferior. O teor de partículas superior a 30 % também não se apresentou adequado pois não permitiu uma interligação eficaz entre partícula e matriz polimérica.

3.5.1.2.1. Preparação do óleo de soja residual epoxidado

O procedimento adotado para epoxidação do óleo de soja residual é o processo de epoxidação via perácido formada *in situ*, descrito por Espana *et al.* (2012) e Lage *et al.* (2021). A epoxidação do óleo de soja residual foi realizada em um reator (encamisado) mecanicamente agitado e condensador de refluxo, com a jaqueta acoplada a um banho termostático (Lucadema, SP) conforme ilustrado na Figura 35. Cinquenta gramas do óleo residual foram adicionados ao reator juntamente com 22,1 g de Amberlite IR-120 como catalisador heterogêneo, enquanto o reator estava sendo aquecido. Ao atingir a temperatura desejada de 70 °C, uma solução composta por 16,0 ml de peróxido de hidrogênio 50 % (m/m) e 4,5 ml de ácido acético anidro foi adicionada ao reator em um período de 5 horas com agitação constante a 500 rpm. Ao chegar a 5h, a água destilada à temperatura ambiente foi adicionada ao reator para parar a reação.

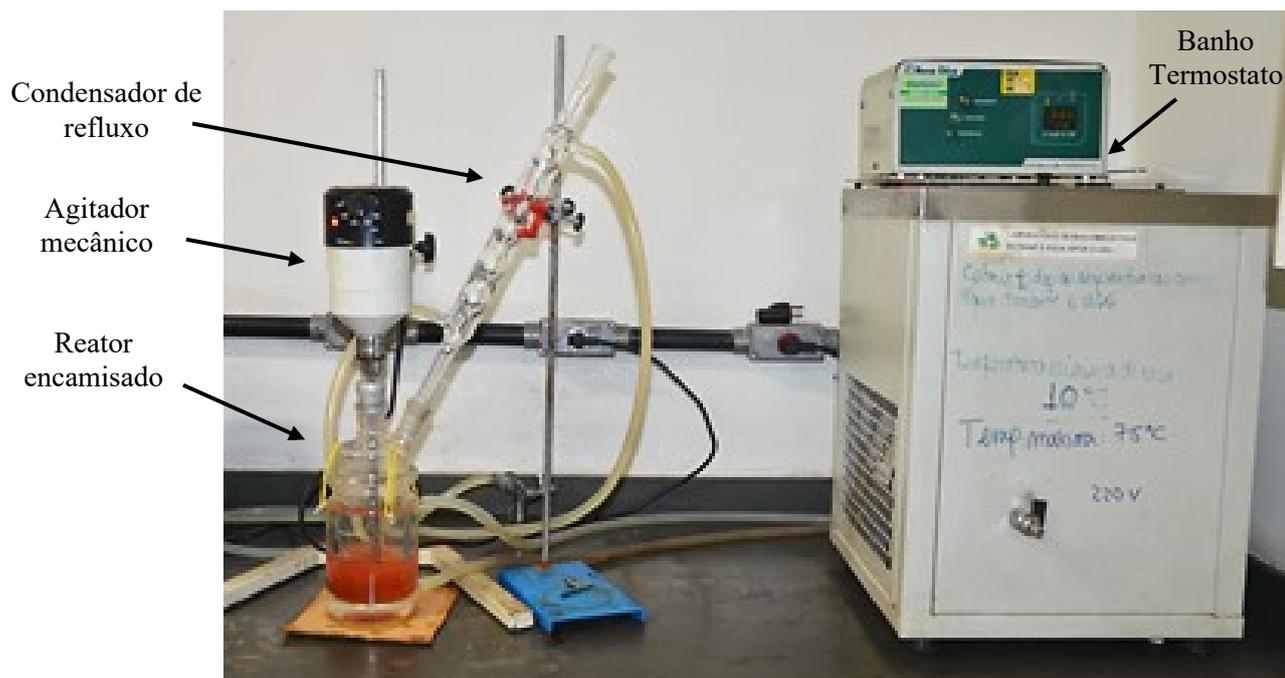


FIGURA 35 - Sistema utilizado para a reação de epoxidação do óleo de soja residual

O produto resultante, óleo de soja residual epoxidado, foi extraído com água destilada morna para remover compostos polares residuais. Posteriormente, foi usado éter dietil para remover vestígios de água e o solvente foi removido do óleo epoxidado em um evaporador rotativo. O OSRE foi colocado em uma incubadora a 50 °C por 12 h para remover o solvente residual. Os Valores de Iodo (IV) do óleo de soja residual e do óleo de soja residual epoxidado foram determinados de acordo com a norma ASTM D5554-95 e a conversão de duplo título de óleo de resíduo para anéis de grupos epóxi.

Após a conclusão da reação de epoxidação, o OSRE passou por filtração a vácuo utilizando um funil de Buchner e uma bomba de vácuo para a remoção do catalisador. Em seguida o OSRE foi lavado várias vezes com água destilada a 50°C até que o pH da água residual fosse próximo ao da água destilada. Em seguida, o óleo de soja residual epoxidado foi extraído com éter etílico (200 ml) para remoção da água residual, sendo o solvente eliminado posteriormente por roto-evaporação e seco em estufa convectiva a 50°C por 12 horas, demonstrado na Figura 36.

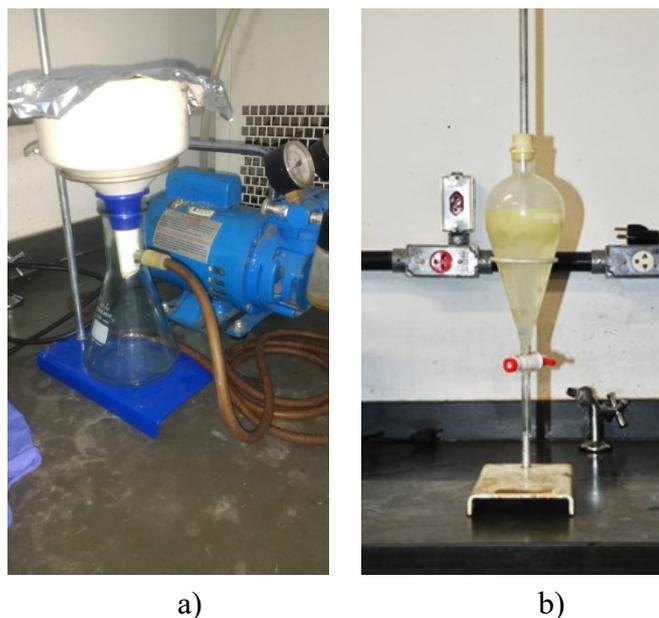


FIGURA 36 – Processo de: a) filtração a vácuo e b) lavagem do OSRE com água destilada.

A determinação e identificação dos ácidos graxos para o óleo de soja residual foi determinado com base na literatura (TARAZONA *et al.*, 2017), as quantidades dos reagentes utilizados no processo de epoxidação são mostradas na tabela 10.

Tabela 10
Quantidades de reagentes a utilizar no procedimento de epoxidação.

Óleo de soja residual (g)	Volume de ácido acético anidro (mL)	Volume de peróxido de hidrogênio 50% (mL)	Massa de catalisador Amberlite IR -120 (mL)
50	4,5	16,0	22,1

3.5.1.2.2. Preparação da mistura resina epóxi e óleo de soja residual epoxidado (DGEBA-OSRE)

Foi utilizada neste estudo a resina epóxi diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) industrializada Araldite GY 260 (Bisfenol A), com equivalente epóxi 5,10 – 5,40 Eq/kg. Para o processo de cura, o agente de cura utilizado é baseado em uma amina cicloalifática Aradur 956 (anidrido tetrahidrometo-ilfotólico), com equivalente de amina de 5,80 – 6,20 Eq/kg, como acelerador, foi utilizado agente DY062 (Benzyl dimethylamine).

A determinação das quantidades de componentes da resina epóxi foi determinado com base na literatura (LAGE *et al.*, 2021), as quantidades dos reagentes utilizados no processo de epoxidação são mostradas na tabela 11.

Tabela 11
Quantidades de reagentes a utilizar no preparo de 100g da matriz epóxi.

	Óleo de soja residual	Araldite GY 260	Aradur 956	Acelerador DY062	Total
Massa (g)	32,0	32,0	34,5	1,5	100
Percentual (%)	32	32	34,5	1,5	100
Pesagem (g)	32,0	64,0	98,5	100	100

NOTA: O óleo de soja residual epoxidado é incorporado em proporções de massa igual (1:1 m:m).

Para finalizar a elaboração da matriz polimérica determinada neste estudo, foi adicionado o óleo de soja residual epoxidado (OSRE) juntamente com a resina epóxi (DGEBA). A mistura de OSRE e a resina DGEBA foram acrescidos em proporções de massa iguais (1:1 m:m). Inicialmente, a mistura resina epóxi (DGEBA-OSR), o endurecedor e o acelerador, foram misturados em um recipiente e agitados mecanicamente a 500 rpm por 20 minutos para garantir uma mistura homogênea. Em seguida a mistura foi levada para o banho ultrassom Ultracleaner 1650A por 15 minutos com o objetivo de reduzir a quantidade de bolhas de ar na mistura (Figura 37).



a)



b)

FIGURA 37 – a) Processo de mistura dos componentes da matriz DGEBA e b) banho micro ultrassom.

Imediatamente após o banho ultrassom, a mistura da resina epóxi e os resíduos de casca de café foi derramada em moldes metálicos para iniciar o processo de cura dos compósitos híbridos.

3.5.1.2.3. Preparação da mistura resina epóxi reforçada com partículas de casca de café

Após a conclusão da mistura de resina epóxi (DGEBA-OSRE), foram adicionados os resíduos de casca de café seguindo a formulação e proporções descritas na Tabela 11. As partículas dos resíduos de casca de café foram misturadas com a mistura epóxi em quantidades em massa de 30 % (m/m), em seguida o compósito híbrido foi homogeneizada em agitador mecânico a 500 rpm por 10 minutos.

Para a preparação dos compósitos foi utilizado um molde metálico, confeccionada em aço inox 360l modelo Macho /Fêmea com as medidas de 170x170x6mm, desenvolvido exclusivamente para este experimento. O molde é operacionalizado em conjunto a uma prensa hidráulica manual de 30 toneladas e uma estufa com controle de temperatura até 300 graus. As características do molde metálico são apresentadas na Figura 38.



FIGURA 38 – Molde metálico para preparação das placas de compósitos híbridos para retirada dos corpos de prova pelo processo de termo moldagem.

Para definição de volume do molde a receber o material compósito para o processo de cura, foi calculado o volume de mistura DGEBA-OSRE e os resíduos de casca de café já triturados e pesados, foi utilizado a EQ. 4 onde identifica-se o volume (V), altura (h), a largura (L), e o comprimento (C).

$$V = h \times L \times C \quad (4)$$

A definição de temperatura interna do molde para realizar o processo de cura dos compósitos híbridos foi apurada pela média da temperatura das partes superior e inferior do molde coletadas por termômetro infravermelho a laser, neste caso, o termômetro compensa automaticamente o desvio de temperatura a partir da temperatura ambiente. Para apurar as temperaturas internas do molde e ajustar a temperatura de operação da estufa, as partes em separado do molde foram colocadas na estufa e as temperaturas de cada parte foram medidas com intervalos de trinta minutos ao longo de nove hora referente ao tempo de cura programado para este estudo, os dados coletados foram tratados em planilha eletrônica para obter a média. Os valores apurados são apresentados na Tabela 12.

TABELA 12
Parâmetros de temperatura operacional média do molde metálico e da estufa

PARÂMETROS DE TEMPERATURA	Temperatura¹ (1)	Temperatura² (2)
Temperatura molde – Parte superior	60,7 ±1,0°C	61,1±1,0°C
Temperatura molde – Parte Inferior	59,3±1,0°C	59,5±1,0°C
Temperatura operacional da Estufa	100°C	100°C

NOTA: ¹ Temperatura etapa 1. ² Temperatura etapa 2.

O processo de cura foi realizado em duas etapas: uma etapa inicial, identificada como Etapa 1 em que o molde metálico sem a mistura DGEBA-OSRE e os resíduos de casca de café foi colocada aberta na estufa e submetida a uma temperatura de 100 °C por 2h. Em seguida, na Etapa 2, a mistura de DGEBA-OSRE /casca de café foi derramada e distribuída manualmente no molde metálico, que foi fechado e levado a prensa hidráulica manual em que foi aplicado uma carga de 12 toneladas por um período de 15 minutos, neste período ocorre o escoamento de parte excessiva da resina. Após este tempo o molde fechado foi levado a estufa para o processo de cura, foi submetido a uma temperatura de 60°C por 7h quando foi retirado da estufa. Após 48 horas de resfriamento em temperatura ambiente, as placas de compósitos foram retiradas do molde e deixadas para descansar em temperatura ambiente por um período pós-cura de sete dias. Todas as etapas do processo de produção das placas de compósitos híbridos a partir do momento de incorporar a mistura DGEBA-OSRE e os resíduos de casca de café é apresentado na Figura 39.

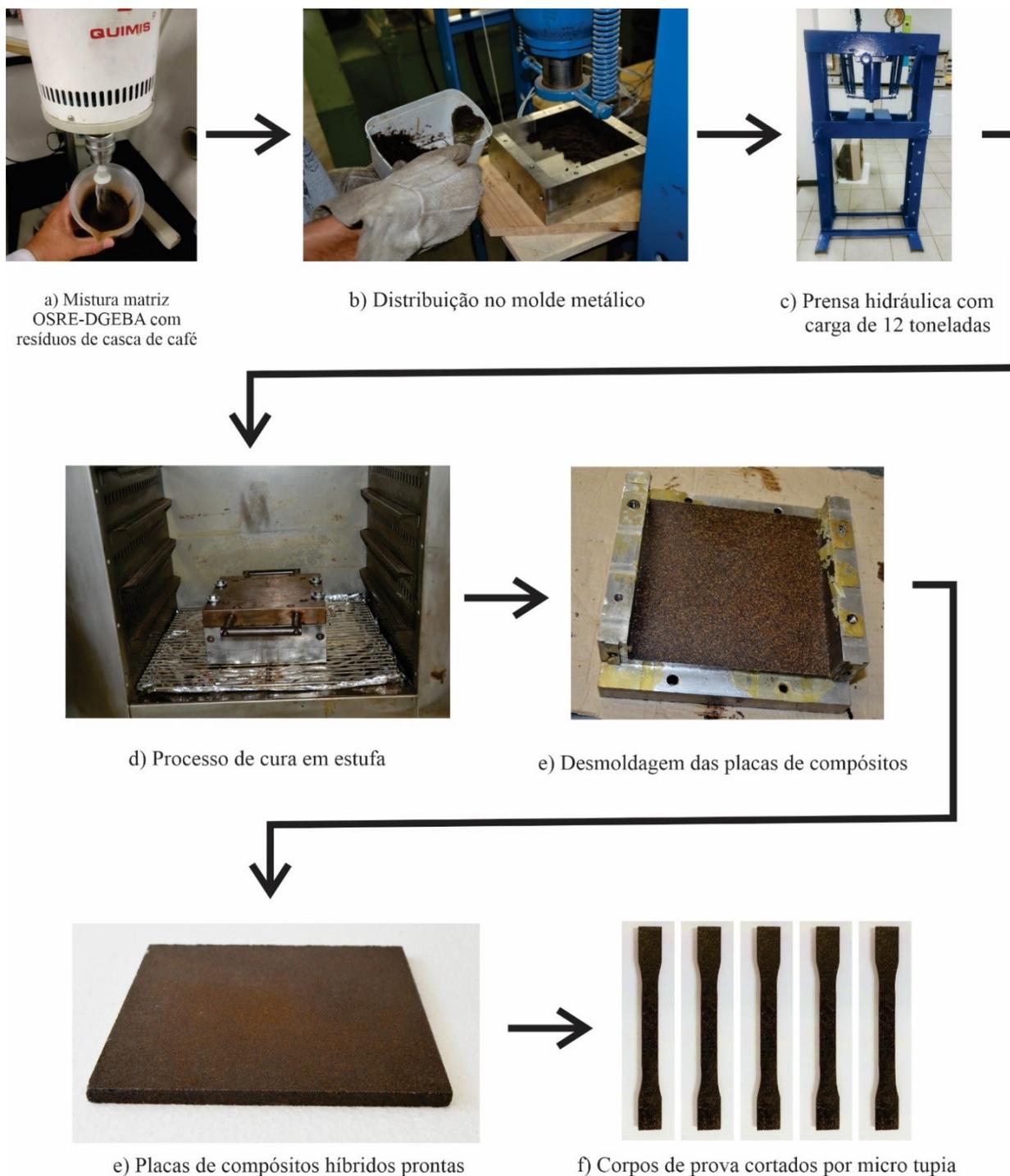


FIGURA 39 – Processo de produção das placas de compósitos híbridos: a) Mistura matriz OSRE-DGEBA com resíduos de casca de café; b) Distribuição da mistura no molde metálico; c) Moldagem por pressão em prensa hidráulica com carga de 12 toneladas; d) Processo de cura em estufa; e) Desmoldagem das placas de compósitos; e) Placa de compósito híbridos pronta; f) Corpos de prova cortados por micro tupa.

Os corpos de prova da resina pura foram preparados de acordo com a norma ASTM D638 (2014) que versa sobre as “Propriedades de Tração para Polímeros”. Diante destes direcionamentos, a seguir é apresentado alguns resultados parciais já apurados na fase de inicial da pesquisa.

3.6. Caracterização dos compósitos híbridos

Os compósitos constituídos por estes materiais exibem uma resposta de tensão-deformação em que na primeira região tanto partículas como matriz deformam elasticamente apresentando uma curva linear. Nestes compósitos a matriz deforma plasticamente enquanto as partículas de reforço continuam a se comportar elasticamente. A resistência à tração nas fibras é significativamente mais elevada que a tração na matriz. A carga diminui à medida que a matriz continua a se deformar plasticamente (FARUK *et al.* 2014; PRITHIVIRAJAN *et al.* 2015; SPADA, SEIBERT, MACHADO, 2018).

A caracterização dos compósitos da matriz DGEBA-OSRE com resíduos de casca de café foi realizada mediante análise térmica, caracterização física e caracterização mecânica.

3.6.1. Massa específica dos compósitos

A massa específica dos compósitos, foi determinada com a utilização três amostras de cada formulação respectivamente, em triplicata, com base análoga ao Método A da norma ASTM D792-20. Como definido pela norma, porções de uma amostra diferem em densidade por causa de suas diferenças em cristalinidade, comportamento térmico, porosidade e composição, tipos ou proporções de resina, plastificante, pigmento ou enchimento. Foi utilizado uma balança analítica de precisão 0,01 mg e paquímetro eletrônico com precisão de 0,001 mm. A massa específica (m_e) foi obtida de acordo com a EQ. 5.

$$m_e = \frac{m}{e \cdot la \cdot c} \quad (5)$$

Nesta equação, m , e , la e c são a massa (g), espessura (cm), largura (cm) e o comprimento das amostras (cm), respectivamente.

Para determinar a densidade real (ρ_{pce}) do compósito de forma experimental, é utilizado o princípio de Arquimedes, onde, o sufixo p indica os materiais particulados. A fração volumétrica de vazios (Vv) nos compósitos é calculada usando a EQ. 6. (PAWAR, PATNAIK e NAGAR, 2017).

$$Vv = \frac{(\rho_{ct} + \rho_{ce})}{tq} \cdot 100 \quad (6)$$

A densidade real é a relação entre a massa de uma amostra e o volume ocupado pelas suas partículas sem considerar a porosidade.

3.6.2. Absorção de água

A absorção de água dos compósitos se eleva com o aumento da proporção da carga de partículas aplicada, os compósitos podem apresentar grande variação na absorção de água em relação à matriz BGEBA, o que está diretamente ligado a porosidade aparente (LAGE *et al.*, 2021 e TRAZONA *et al.*, 2017) .

Para estipular a absorção de água de um material, calcula-se o percentual de água absorvida por um corpo de prova após a imersão em água sobre pressão negativa constante, conforme descrito para a determinação da densidade e porosidade aparente. A EQ 8 será utilizada para a determinação da absorção de água.

$$A_b = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (8)$$

Onde:

Ab = absorção de água (%),

m1 = massa do corpo de prova seco (g); e

m2 = massa do corpo de prova saturado (g).

3.7. Testes de caracterização mecânica

Para o presente estudo, foram preparados diferentes CP's conforme descrito na Tabela 11 apresentada anteriormente. Os corpos de prova para os diferentes ensaios foram obtidos por molde metálico termoaquecido sob ação de uma prensa hidráulica. Após os CP's passarem pelo processo de cura que se inicia com a dispersão do reforço de forma homogênea no molde metálico pré aquecido a 150°C e, em seguida, o molde é colocado na estufa convectiva a uma temperatura controlada de 60°C durante 08 (oito) horas, após o resfriamento e desmoldagem, os painéis compósitos permaneceram em repouso durante 7 dias à temperatura ambiente para cumprir com o período de pós-cura.

Os ensaios de tração, para este experimento, foram executados em um equipamento AUTOGRAPH modelo AG-IS com capacidade máxima de 100kN. Para os ensaios de flexão em três pontos foi utilizado um equipamento universal de ensaios Lloyd, modelo LS 5 acompanhado do software Nexygen Plus 3.0 para aquisição de dados, células de carga de 5 kN e 2,5 kN, respectivamente. O ensaio de impacto Izod foi realizado em uma máquina Instron® CEAST 9050, com pêndulo instrumentado e martelo acoplado de 5,5 Joules, ângulo de queda de 150° e velocidade de 3,46 m/s. Os entalhes dos corpos de prova foram realizados em uma entalhadeira manual da Instron®, com $2,00 \pm 0,02$ mm de profundidade e ângulo de 45°. Foram preparadas cinco amostras de cada classe para os ensaios, ambiente em atmosfera padrão a $23,0 \pm 2,0$ °C e umidade relativa de $65,0 \pm 5,0\%$, os valores médios foram documentados. Os ensaios mecânicos foram realizados nos laboratórios disponíveis no Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Escola de Engenharia da UFMG. Após a apuração e coleta dos dados referentes aos testes mecânicos foi elaborada a análise de variância (ANOVA) para verificar se as diferenças entre as médias amostrais são estatisticamente significativas, avaliando o efeito da incorporação das partículas de casca de café na matriz epóxi sintética e óleo vegetal residual epoxidado.

3.7.1. Ensaio de resistência a tração

Os CP's foram confeccionados com geometria do tipo 1B. A Figura 40 mostra o desenho esquemático para os CP's e o corpo de prova finalizado para ensaio de resistência à tração segundo a norma ASTM D 638 (2014), onde:

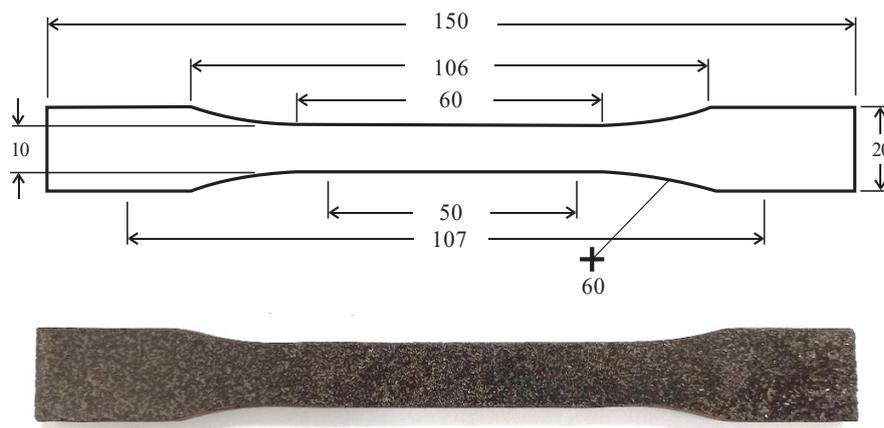


FIGURA 40 – Geometria e dimensões do corpo de prova padrão de tração ensaiado e o corpo de prova finalizado

A Figura 41 descreve a montagem mecânica para ensaio em um equipamento AUTOGRAPH. Os testes de ensaios foram realizados com uma velocidade de 5,00 mm/min, em temperatura ambiente controlada de $23,0 \pm 2,0$ °C e umidade relativa de $65,0 \pm 5,0\%$.



FIGURA 41 – Montagem do ensaio de tração. (a) amostra posicionada na máquina de ensaio AUTOGRAPH; (b) momento antes do ensaio; e (c) após o ensaio.

3.7.2. Ensaio de flexão em três pontos

O ensaio de flexão foi realizado com base na norma ASTM D790 (2014). Para este ensaio foi utilizada em uma máquina universal de ensaios mecânicos disponível na Escola de Engenharia da UFMG. Foram confeccionados para os ensaios cinco corpos de prova para cada formulação.

A Figura 42 mostra as dimensões dos corpos de prova para ensaio de resistência à flexão segundo a norma ASTM D790 (2010), onde:

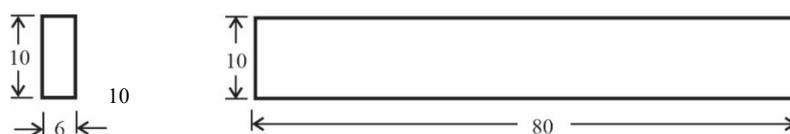


FIGURA 42 – Geometria e dimensões do corpo de prova padrão de flexão ensaiado

A configuração da dimensão do vão de ensaio de flexão em três pontos e o posicionamento do corpo de prova biapoiado é representado nas Figura 43 e 44, respectivamente.

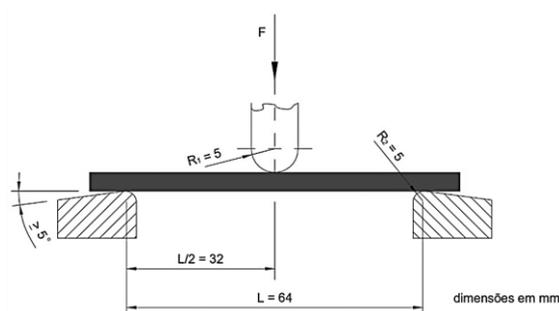


FIGURA 43- Esquema ilustrativo de carga aplicada com distância entre apoios em flexão a três pontos.

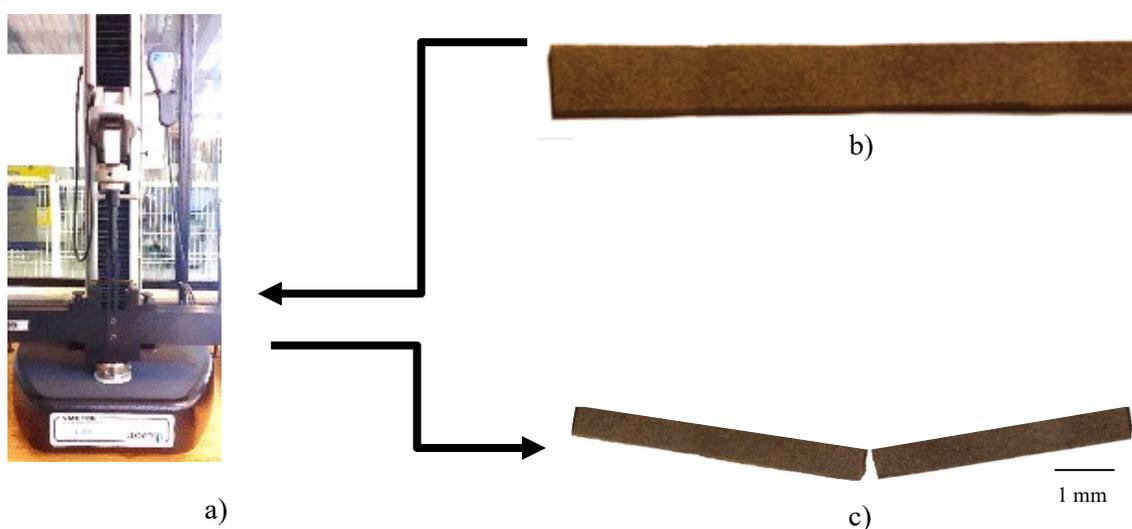


FIGURA 44 - Montagem do ensaio de flexão, a) amostra posicionada na máquina de ensaio; b) antes; e d) após o ensaio

A célula de carga utilizada com aplicou 250 Kgf a uma taxa de deformação de 1,70 mm/min. O ensaio foi realizado até a deformação máxima de 0,05 mm/mm (5%) ou até ruptura. O módulo foi medido a uma deformação de 3,5%. A tensão máxima (σ_f) foi calculada aplicando-se a EQ. 9, em que, F é a carga (N), L a distância entre os apoios (mm), b a largura do corpo de prova (mm) e d a espessura do corpo de prova (mm).

$$\sigma_f = \frac{3.F.L}{2.b.d^2} \quad (9)$$

A deformação máxima (ε_f) foi calculada aplicando-se a EQ. 10, em que, D é a deflexão na linha central do corpo de prova na distância média entre os apoios.

$$\varepsilon_f = \frac{6.D.d}{L^2} \quad (10)$$

O módulo de elasticidade em flexão (E_f) foi calculado aplicando-se a EQ. 11, em que, m é a inclinação da tangente da curva carga-deflexão.

$$E_f = \frac{L^3.m}{4.b.d^3} \quad (11)$$

Os testes de ensaio de flexão foram realizados em laboratório em temperatura ambiente controlada de $23,0 \pm 2,0$ °C e umidade relativa de $65,0 \pm 5,0\%$.

3.7.3. Ensaio de impacto Izod

Este ensaio tem por objetivo avaliar o comportamento mecânico dos CP's dos compósitos quando submetidos a ensaios de impacto. Foram realizados ensaios de impacto Izod em amostras com entalhe seguindo a norma ASTM D256 (2010).

Para este ensaio, a força de flexão repentina é aplicada em uma amostra entalhada fixada de forma unilateral. O resultado é apresentado como absorção energética da amostra relacionada à espessura. No ensaio de impacto Izod o corpo de prova é apoiado horizontalmente, conforme pode ser observado nas Figura 44 e 45.

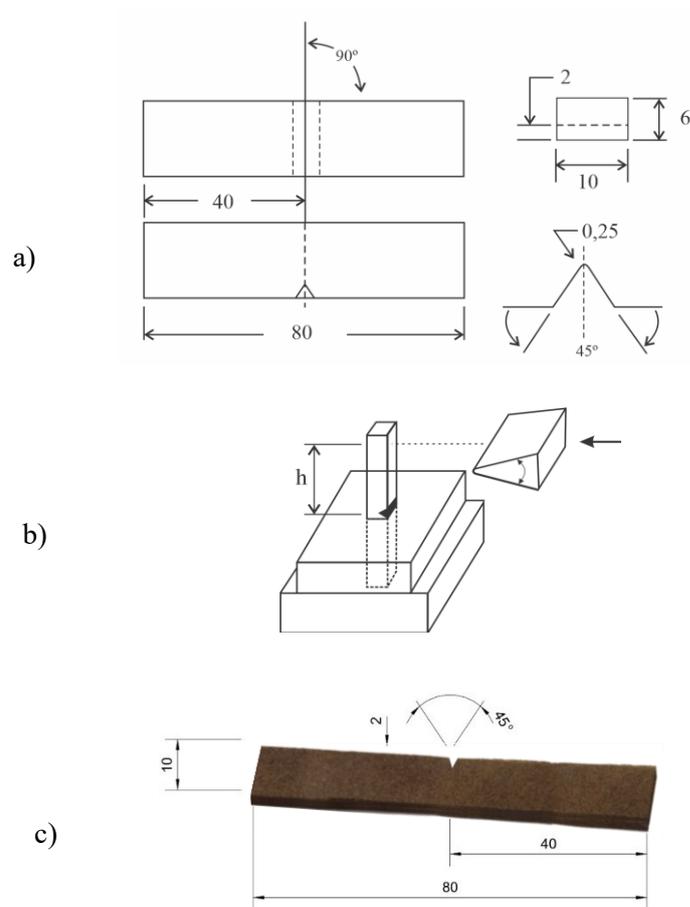


FIGURA 45 – Esquema do ensaio de impacto Izod: a) Geometria e dimensões do corpo de prova padrão; b) diagrama de impacto do ensaio e c) corpo de prova padrão preparado para ensaio.

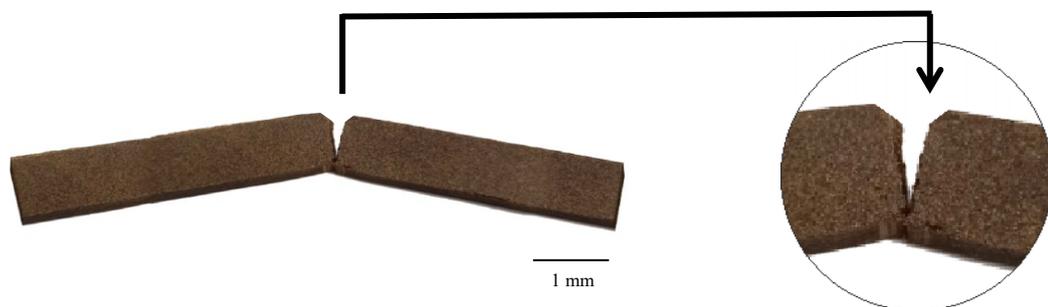


FIGURA 46 – Corpo de prova para ensaio de impacto Izod: a) Corpo de prova padrão de flexão com fratura após o ensaio e b) detalhe da fratura.

3.7.4. Ensaio de Dureza Shore D

Os ensaios de Dureza Shore D foram adotados para verificar a variação na resistência à penetração dos compósitos híbridos elaborados, o ensaio de dureza em corpos de prova com 6 mm de espessura retirados das amostras utilizadas no ensaio de impacto. Para os testes foi utilizado um durômetro portátil analógico tipo Shore D - HP da Bareiss, fixado ao suporte de bancada BS 61 II com carga de 5 kgf e indentador pressionado por $15 \text{ s} \pm 1 \text{ s}$ em cinco pontos aleatórios no corpo de prova com pelo menos 6 mm de distância, conforme procedimento descrito na ASTM D 2240 - 21. Este ensaio foi feito em triplicata em temperatura ambiente controlada de $23,0 \pm 2,0 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $65,0 \pm 5,0\%$.

3.8. Caracterização morfológica

A Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Por ser um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos, o MEV tem como sua principal razão de aplicabilidade obter alta resolução de imagens quando as amostras são observadas em valores da ordem de 1 a 5 nanômetros (MOHAMMED; ABDULLAH, 2018 e CAVALCANTI, D. K. K. *et al.*, 2021).

As características morfológicas dos compósitos foram analisadas por meio das técnicas de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.8.1. Microscopia óptica

A dispersão e distribuição das partículas de casca de café na matriz orgânica, respectivamente, foram observadas por meio das superfícies de amostras retiradas aleatoriamente dos corpos de prova de tração fraturados, conforme FIG. 46. As amostras foram fixadas e serradas por micro retífica, em seguida foram lixadas e passaram por polimento leve, foram limpas com solução de álcool isopropílico para retirada dos resíduos após o polimento. Para a análise, foi

utilizado o equipamento de microscopia óptica da Biotika, modelo B500 Series, do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG.

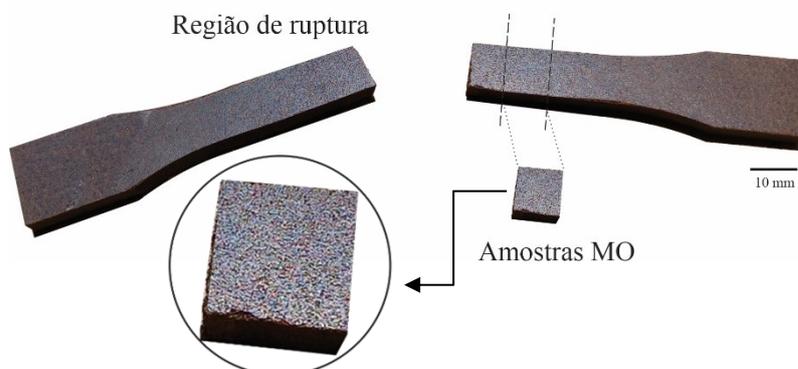


FIGURA 47 - Preparação de amostras para MO, área 1cm².

3.8.2. Microscopia eletrônica de varredura

A adesão interfacial entre fias partículas de casca de café e a matriz DGEBA foi investigada usando um microscópio eletrônico de varredura modelo FEG - Quanta 200 FEI do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. As superfícies de fratura de três amostras aleatórias submetidas à tração foram fixadas em um suporte (*stub*) com auxílio de uma fita de carbono revestida com um fino recobrimento de ouro por um sistema de deposição a vácuo (Quorum Q150R ES) para melhor condutividade elétrica e, posteriormente, imagens secundárias de elétrons foram obtidas utilizando uma voltagem de aceleração do feixe de elétrons entre 25-30 kV. A FIG. 47 representa o diagrama de corte das amostras preparadas para análise de microscopia eletrônica de varredura.

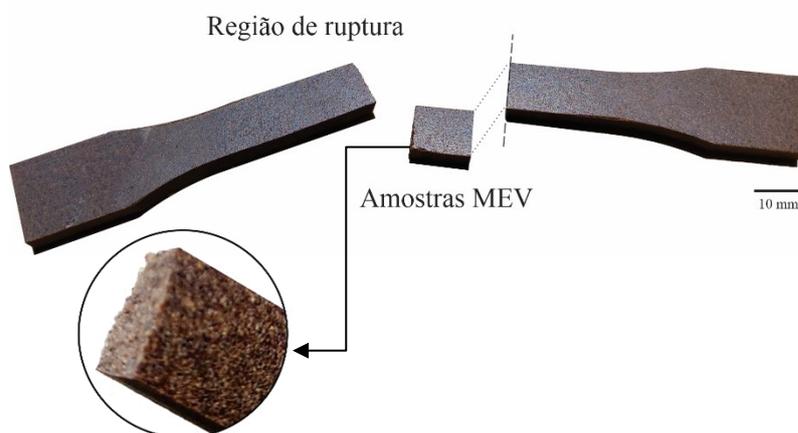


FIGURA 48 - Preparação de amostras para MEV, área 1cm².

3.9. Caracterização térmica

As características térmicas dos compósitos foram analisadas por meio das técnicas de termogravimetria (TGA) e Termografia por Infra-vermelho (TIR), como descrito nos itens a seguir.

3.9.1. Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada

As curvas termogravimétricas (TGA) foram obtidas para investigar as características de estabilidade e degradação térmica em cada estágio dos compósitos resultantes do processamento. O estudo da degradação dos materiais compósitos foi elaborado por análise termogravimétrica, em equipamento Shimadzu TGA-51 (Japão) disponível no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica - DEMEC da UFMG (Figura 48).



FIGURA 49 - Equipamento Shimadzu TGA-51.

As condições experimentais devem contemplar a faixa de temperatura de 25 a 700 °C, com razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 ml/min, cadinho de alumina e massa da amostra de aproximadamente 10 mg. As análises foram realizadas em amostras de resina epóxi, óleo de soja residual epoxidado e de partes provenientes dos corpos de prova de tração aleatórios fraturados.

3.9.2. Análise por Termografica por Infra-vermelho (TIR).

Foram realizados ensaios em duplicata para determinar a refletividade e emissividade aparente de banda, direcional, para o espectro do infravermelho longo (7,5 a 13,5 μm), para todas as amostras de CP's elaborados na forma de painéis com medidas padrão de 170x170x6 mm. Para determinar a refletividade e emissividade adotou-se as recomendações descritas pela norma ASTM E408-13 para temperaturas das amostras em 70°C; para temperaturas das amostras variando de 30 a 50°C foi adotado a metodologia descrita por Ferreira *et al.* (2019). A condutividade térmica dos dois materiais também foi determinada, seguindo a metodologia descrita por Morais *et al.* (2021) para temperaturas das amostras variando de 30 a 50°C.

Nas análises foram utilizados os seguintes equipamentos: Câmera Flir SC660 e Radiador Corpo Negro Calibrador de precisão IR Fluke 4181, Figura 49. As amostras analisadas foram identificadas em função da granulometria utilizada, *Mesh 20*, *Mesh 35*, *Mesh 42* e *Mesh 65*.

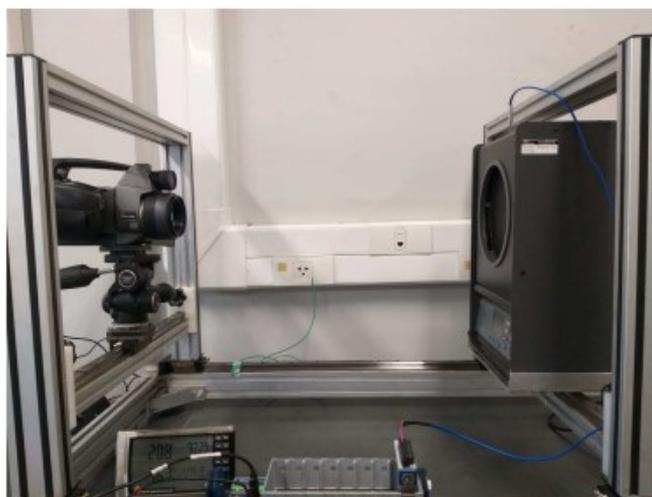


FIGURA 50 – Montagem do procedimento experimental com a Câmera Flir SC660 e Radiador Corpo Negro Calibrador de precisão IR Fluke 4181.

No experimento, os termogramas foram extraídos em cada ponto de referência setado no corpo-negro. Avaliou-se a região central da placa de emissão do radiador, considerando a área representada pelo campo de visão do sensor. Esta etapa foi realizada no Centro Multiusuário de Termografia Científica – CEMTEC.

3.10. Caracterização físico-química

Nesta seção, são apresentados os procedimentos de análise físico-química dos compósitos híbridos por meio da técnica de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), dos ensaios de flamabilidade e absorção de água. Os ensaios descritos foram realizadas no Laboratório de Biocombustíveis, Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

3.10.1. Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FITIR)

A caracterização por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FITIR foi utilizada para determinação de grupos funcionais presentes na interface dos compósitos, o equipamento utilizado e as condições experimentais foram citadas no subitem 3.3.

3.10.2. Ensaio de flamabilidade

Os ensaios de flamabilidade foram realizados para medir a taxa de reação ao fogo dos compósitos em diversas aplicações, com base nas normas ASTM D635-18. Cinco amostras de 120,0 x 10,0 x 6,0 mm³ aleatórias em duplicata, foram submetidas a chama para obtenção da taxa de queima horizontal. Foi determinada a taxa de queima linear (V , mm/min) das amostras utilizando a EQ. 12, em que, Ld é o comprimento danificado na amostra (mm) e tq o tempo de queima (min).

$$V = \frac{60 \cdot Ld}{tq} \quad (12)$$

3.10.3. Ensaio de absorção de água

Os corpos de prova analisados, como medida inicial de 50x50mm ±0,05mm, foram imersos em um Backer com 150ml de água destilada e vedados. As amostras de epóxi puro e de

compósitos híbridos reforçados com partículas de casca de café tratadas e sem tratamento foram imersas em água destilada a fim de promover um processo de exposição úmida e avaliar seu efeito na absorção de água pelos compósitos em análise.

A taxa relativa de absorção de água dos compósitos moldados, imersos em recipiente com água destilada em temperatura ambiente controlada de $23,0 \pm 2,0$ °C e umidade relativa de $65,0 \pm 5,0\%$ por 312 horas (1; 2; 3 e 7 dias), foi obtida em processo análogo a norma ASTM D570 – 98, utilizando balança analítica de precisão 0,1 mg, dessecador e forno com convecção de ar forçado mantido a $50,0 \pm 2,0$ °C. A absorção de água (AA%) das cinco amostras em duplicata, foi calculada a partir da EQ. 11, onde, M_f e M_i são os pesos amostrais (g) no tempo t (saturado) e $t = 0$ de imersão, respectivamente.

$$AA\% = \frac{M_f - M_i}{tq} \cdot 100 \quad (13)$$

A estabilidade dimensional dos compósitos foi verificada utilizando paquímetro analógico com precisão de 0,05 mm.

4 RESULTADOS

Neste quarto capítulo é apresentado o conjunto de resultados experimentais, os resultados dos testes de caracterização do conjunto matriz polimérica DGEBA- ORSE, as propriedades físico-químicas das partículas de reforço de casca de café. Também será apresentado os tratamentos químicos nas fibras, o comportamento mecânico, térmico e morfológico dos compósitos híbridos preparados, conforme descrito no subitem 3.5.1.2.3. Preparação da mistura resina epóxi reforçado com borra de café” pelo processo de termo moldagem. Em seguida, os resultados dos ensaios de absorção de água e flamabilidade dos materiais compósitos são apresentados. Finalmente, vale ressaltar que os resultados foram promissores o que validou a realização da pesquisa.

4.1. Análise do teor índice de iodo

A análise do índice de iodo é uma das mais importantes informações dos óleos vegetais, é utilizada para indicar a presença de duplas ligações em um éster de ácido graxo e corresponde ao número de gramas de iodo absorvido por 100 gramas de amostra, além de determinar o máximo de oxigênio oxirano que pode ser formado na reação de epoxidação. Neste estudo o valor do índice de iodo do óleo de soja virgem variou de 118 a 131g I₂/100g, dentro dos padrões estipulados citados por Corsini e Jorge (2006). O óleo de soja residual analisado neste trabalho apresentou índice de iodo de 105,5g I₂/100g na amostragem, aproximadamente 20% abaixo do óleo de soja virgem (TARAZONA *et al.*, 2017). Resultados similares ao valor do índice de iodo (102,3g I₂/100g) do óleo de soja residual foram encontrados por Borugadda e Vaibhav (2016).

Após o processo de epoxidação o óleo de soja residual apresentou uma redução significativa nos índices de iodo, sendo o valor de 3,5g I₂/100g apurado para a amostra, o que revela a eficiência da reação com a redução do número de ligações duplas (C=C), este resultado implica em uma conversão de ligações duplas de 96,5%, apresentando um teor de ±5,65 % de oxigênio oxirano (SHAGAL *et al.*, 2013).

4.2. Determinação da viscosidade

A viscosidade para o óleo de soja residual epoxidado, apresenta valor mais elevado do que para o óleo de soja residual. Este aumento na viscosidade está relacionado com a modificação química promovida na estrutura dos óleos vegetais, pois o óleo epoxidado possui maior massa molecular e estrutura polar maior (CAMPANELLA *et al.*, 2009).

Na tabela 13 são apresentados os valores médios obtidos das viscosidades de óleo de soja residual e óleo de soja residual epoxidado.

TABELA 13
Valores de viscosidade dinâmica, densidade e viscosidade cinemática para
Óleo de soja virgem, óleo residual e óleo residual epoxidado.

Amostras	P (kg/m ³)	Viscosidade Dinamica (cp)		Viscosidade cinemática (mm ² /s)	
		30 rpm	60 rpm	30 rpm	60 rpm
Óleo de soja Virgem	930	59,2	60,3	63,5	64,3
Óleo de soja residual	915	50,0	50,8	54,6	55,4
Óleo de soja residual epoxidado.	370	302,7	297,9	342,4	347,8

Os dados obtidos estão de acordo com as observações apuradas na literatura sobre o uso de parâmetros físico-químicos como indicadores de qualidade em óleos de fritura para reuso (CAMPANELLA *et al.*, 2009 e TARAZONA *et al.*, 2017).

4.3. Análise do teor de cinzas na matriz

A determinação do teor de cinzas em materiais poliméricos auxilia a entender o comportamento mecânico dos compósitos, o teor de cinzas pode influenciar no comportamento de perda de massa do material. Como definido na norma ASTM D5630 obteve-se o teor de cinzas médio com o respectivo desvio padrão de $2,48 \pm 0,36\%$ para amostras de 10g do analisadas. Este valor de cinzas pode atuar negativamente nas propriedades de flexão, impacto e térmicas dos compósitos, conforme verificado por Yu *et al.* (2016) em compósitos híbridos.

4.4. Caracterização e tratamento químico das partículas de casca de café

Conforme descrito por Lazim e Samat (2017), as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais compósitos recebem influência direta em relação ao tamanho médio das partículas, pela fração volumétrica e distribuição do tamanho das cargas de reforço, isso pode resultar na ocorrência de vazios e trincas no interior e na superfície dos materiais. A granulometria das partículas de casca de café foi caracterizada por peneiramento, conforme metodologia adaptada descrita na seção 3.2.

4.4.1. Análise de tamanho e características geométricas das fibras

As cascas de café foram trituradas e classificadas por peneiramento e a fração com granulometria inferior a 841 μm (20 *mesh*) a 149 μm (100 *mesh*) foram separadas e utilizadas para análise, o restante do material foi descartado. As frequências em massa retidas e passantes de cada faixa de tamanhos das partículas de casca de café, obtidas por classificação granulométrica são mostradas na Figura 50.

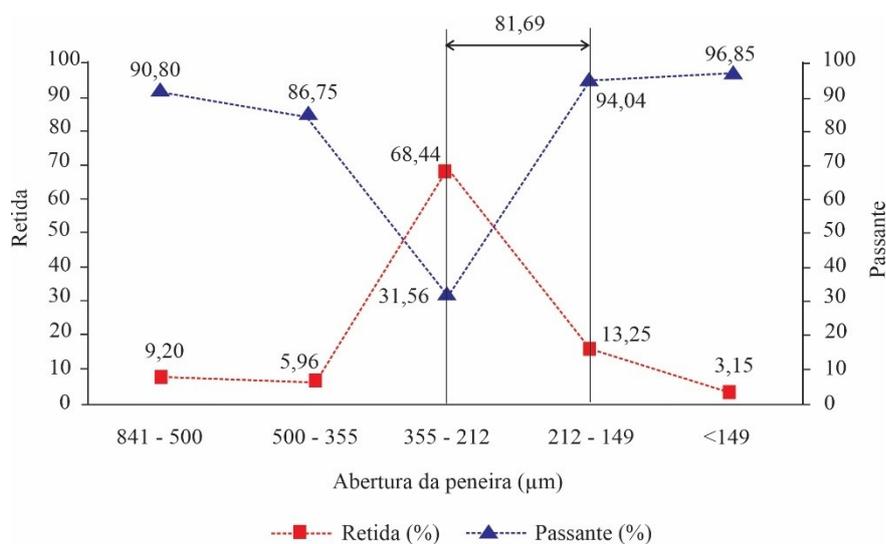


FIGURA 51 - Classes granulométricas das partículas de casca de café

Verifica-se que 81,69% das partículas de casca de café estão na faixa entre 355 e 212 μm (42 e 65 *mesh*), consideradas fibras curtas e finas de aspectos oblíquos ou aciculares segundo Katz e Milewski (1987) e Bekalo e Reinhardt (2010). Para observação das características morfológicas das partículas utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (FIG. 51). Faruk *et al.* (2012) argumenta que as partículas são formadas por grupamentos compostos de células individuais denominadas microfibrilas, estas estão unidas entre si pela lignina, de maneira a formar estruturas contínuas ao longo da partícula proporcionando rigidez o que aumenta a interface entre partícula/matriz, na fase dispersa provoca efeito nas propriedades de resistência dos compósitos, associada a homogeneização e dispersão das mesmas em matriz. Desta forma, as características geométricas das partículas de casca de café não tratadas são descritas na Figura. 51, a partir da média de 25 medidas do comprimento e diâmetro das partículas.

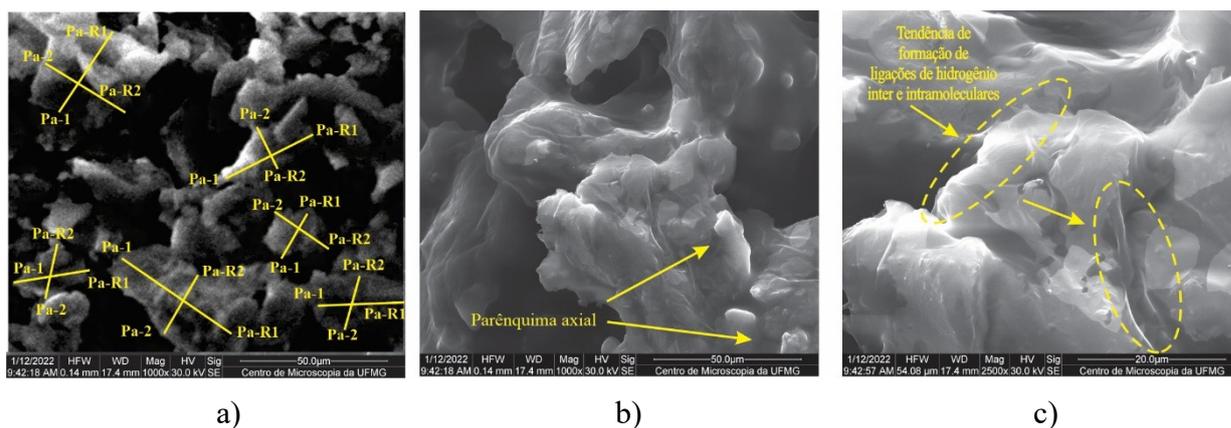


FIGURA 52 – Morfologia das partículas de casca de café não tratadas (a; b; c) da seção transversal às partículas. Micrografias (ampliação 500x-1000x, 30 kV).

As microfotografias se alinham ao resultado de distribuição granulométrica, onde valores médios de comprimento e diâmetro (ou largura) das partículas com 841 μm e 149 μm , respectivamente, e razão de aspecto $L/D = 5,64 \pm 1,4$ foram obtidos. As partículas individuais da casca do café têm em média 0,35 mm de comprimento, tipicamente classificadas como fibra curta. No entanto, o comprimento pode variar entre 0,05 e 0,8 mm. O diâmetro é de cerca de 15 μm , então a partícula é classificada como curta (BEKALO, REINHARDT, 2010).

Pode-se observar na Figura 52 as características morfológicas das partículas revestidas por regiões cristalinas e amorfas que conferem impermeabilidade às paredes das células, porém, as substâncias e impurezas solúveis, como lignina e minerais na superfície das partículas

podem comprometer capacidade de miscibilidade da matriz polimérica e o reforço, que resulta em uma atuação negativa na adesão interfacial (HIDALGO-SALAZAR *et al.*, 2018 e GONÇALVES *et al.*, 2021).

Para reduzir esta ação negativa deve-se proceder o tratamento químico com álcali em fibras lignocelulósicas, devido a fatores como a intrusão de ligações de hidrogênio na estrutura da rede, limpeza superficial e maior área superficial efetiva de contato exposta à matriz orgânica. Os tratamentos químicos das fibras serão discutidos adiante no subitem 4.2.3.

4.4.2. Caracterização físico-química

Neste subitem serão descritos os valores médios com seus respectivos desvios padrão para as propriedades físicas e químicas das partículas de casca de café não tratadas.

4.4.2.1. Ensaio de densidade

Os resíduos de casca de café apresentaram uma densidade de $0,166 \pm 0,012 \text{ g/cm}^3$ em base seca. O valor obtido em estudo é inferior aos valores de densidade básica para o grão de café encontrada na faixa de $0,320$ a $0,350 \text{ g/cm}^3$ (VALE *et al.*, 2017). Este resultado mostra uma vantagem na obtenção de compósitos particulados de baixa densidade contraposto a outros materiais como o *Eucalyptus citriodora* que apresenta densidade média de $0,730 \text{ g/cm}^3$ e *Pinus elliottii*. com densidade média de $0,460 \text{ g/cm}^3$. Isso ocorre pois não existe um arranjo definido nas fibras isoladas e uma densificação do número de fibras, diferentemente do que ocorre com fibras de madeira maciça que é formada por um conjunto de inúmeros feixes de fibras (ALVES *et al.* 2017; BELINI *et al.*, 2008; BENITES *et al.*, 2018).

4.4.2.2. Ensaio de teor de umidade

Os índices de teor de umidade das partículas de casca de café base seca obtido foi de $15,6 \pm 0,1\%$. Em estudos científicos, é relatado ser aceitável um teor de umidade máximo de $8,0\%$ para processamento, isso se afirma pois, quanto maior a umidade, maior será o volume de gases gerados no processo de cura, isso pode acarretar a presença de bolhas ou vacância entre as fases e dificuldade de adesão matriz-reforço, estes problemas podem interferir nas propriedades de flexão

e tração dos compósitos híbridos, conforme descrito por Vale *et al.* (2017). De acordo com a literatura, é recomendado a eliminação da umidade residual e voláteis pelo método de degasagem do material por meio de aquecimento, vácuo ou algum processo físico ou químico adequado em tempos reduzidos em função da residência do material vegetal (MASLINDA, A. B. *et al.*, 2017).

Os compósitos híbridos com reforço lignocelulósico contém elevada presença de grupos polares (ex. hidroxila, entre outros) nas fibras naturais, isto permite a absorção de grandes quantidades de umidade, além de impactar na interação com a matriz polimérica. Juntos, esses dois fatores levam a redução da resistência de união fibra/matriz, o que resulta em um desempenho mecânico mais fraco dos compósitos híbridos fibra/matriz (MASLINDA *et al.*, 2017).

4.4.2.3. Análise da composição química das fibras/partículas de casca de café

Os dados referentes análise da composição química das cascas de café massa seca e de seus constituintes químicos estão apresentados na Tabela 14.

TABELA 14
Composição química das fibras casca de café, fração em massa seca (%)

PARÂMETROS	MASSA SECA (%)	DESVIO PADRÃO (%)
Celulose	37,26	0,60
Hemicelulose	29,70	0,20
Lignina	23,00	0,60
Cinzas	6,20	0,06
Carbono fixo	3,84	0,60

Para utilização da casca de café em materiais compósitos, a celulose é o principal componente responsável pela estrutura e rigidez. A casca de café apresentou os maiores teores de hemicelulose, celulose e lignina e os menores teores de extrativos e cinzas. A composição química dos resíduos demonstrou o conteúdo médio combinado de celulose e hemicelulose (holocelulose). Os valores apurados foram: Celulose 37,26; Hemicelulose 29,70; Lignina 23,0, Cinza 6.2 e Carbono fixo 3,84. Açúcares redutores, como a glicose, não foram analisados neste estudo (KELKAR *et al.*, 2015; VALE *et al.* 2017).

O teor de cinzas está relacionado com a presença de quantidades e de qualidades diferentes de minerais presentes na biomassa, assim minerais como cálcio, potássio, fósforo, magnésio, ferro, sódio, entre outros fazem aumentar o teor de cinzas. O teor de carbono fixo está indiretamente relacionado com os teores de material volátil e de cinzas, o que explica o menor teor para a casca de café.

A determinação dos constituintes químicos da casca de café é relevante, pois os mesmos caracterizam as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais compósitos. Em levantamento bibliográfico, foi possível observar que os valores médios constituintes das partículas de casca de café (TAB. 15) encontram-se nas faixas de variação estabelecidas pela literatura (QUIRINO *et al.* 2004; GARCIA-PEREZ *et al.*, 2008; KELKAR *et al.*, 2015; VALE *et al.* 2017).

4.4.3. Tratamento químico das fibras

Nesta seção serão apresentadas as modificações na estrutura das cascas de café que foram submetidas aos tratamentos de alcalinização e branqueamento. O objetivo de se fazer o tratamento das partículas de casca de café é alcançar uma maior compatibilidade química entre a matriz polimérica e o reforço.

4.4.3.1. Alcalinização das partículas de casca de café

A morfologia das partículas de casca de café alcalinizadas e a efetividade do tratamento são apresentados na Figura 52. Nas imagens do MEV foi possível verificar que as partículas estão mais expostas e a alcalinização eliminou parcialmente ácidos graxos naturais e impurezas da superfície das partículas, foi possível identificar a desconstrução de parte da estrutura em que as células começam a se separar aleatoriamente.

Sabe-se que essas fibras são unidas por lignina e, portanto, o processo de desfibrilação das fibrilas indica a remoção parcial da lignina e da hemicelulose solúvel indesejada (VALE *et al.* 2017). As medidas de comprimento e diâmetro das partículas após o tratamento de alcalinização foram obtidas, sendo de 707 μm e 177 μm , apresentando razão de aspecto $L/D = 3,99 \pm 1,2$ para partículas secas de casca de café tratadas com 10% em peso de NaOH.

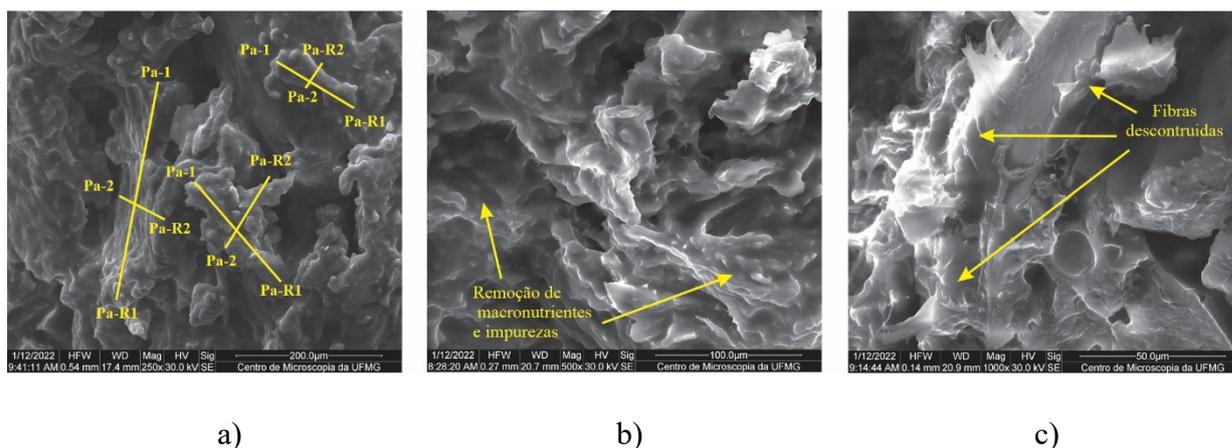


FIGURA 53 – Morfologia das partículas de casca de café tratadas com NaOH 10% (a; b; c) da seção transversal às partículas. Micrografias (ampliação 500x-1000x, 30 kV).

Após o tratamento com hidróxido de sódio (NaOH), observou-se que, além de acarretar a ionização das hidroxilas presentes na parede celular das fibras/partículas, removendo parte da lignina de baixo peso molecular, ceras, graxas, óleos e gorduras que recobrem a superfície externa da parede celular, altera também sua dimensão (Figura 53).

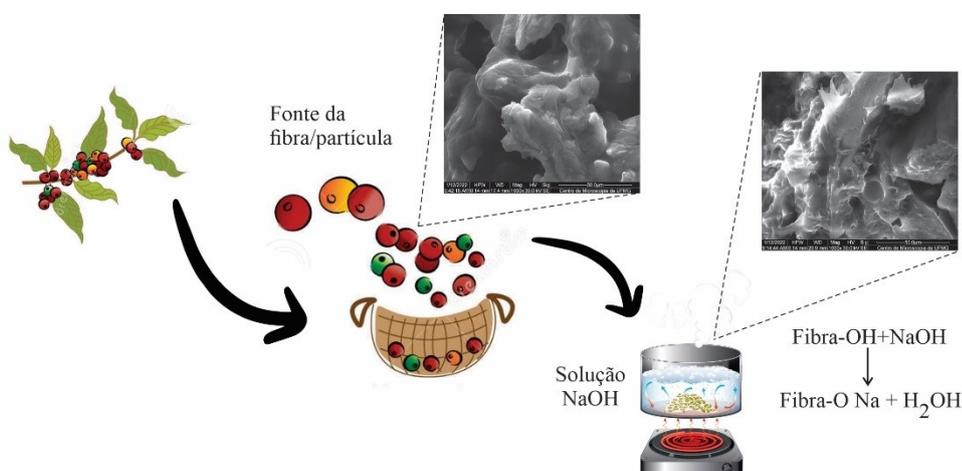


FIGURA 54 - Representação esquemática do procedimento para o tratamento alcalino da fibra lignocelulósica e o hidróxido de sódio (NaOH).

4.5. Caracterização dos compósitos híbridos

Neste tópico é apresentado os resultados referentes a caracterização mecânica, morfológica, térmica e físico-química dos compósitos estudados. A norma brasileira ABNT NBR 14810-2 (2013) estabelece os requisitos necessários para os painéis de partículas de média densidade de acordo com a sua utilização

Para simplificar a identificação, os materiais constituintes dos compósitos foram identificados pelas siglas OSRE, DGEBA, DOP e DOPa, que correspondem, respectivamente, ao óleo de soja residual epoxidado, a matriz epóxi DGEBA; compósitos híbridos com partículas não tratadas e compósitos híbridos com partículas tratadas com NaOH.

4.5.1. Densidade dos compósitos

A densidade média das amostras de casca de café e compósitos para as porcentagens de 70% de mistura resina DGEBA/OSRE e 30% de reforço é apresentada na Figura 55.

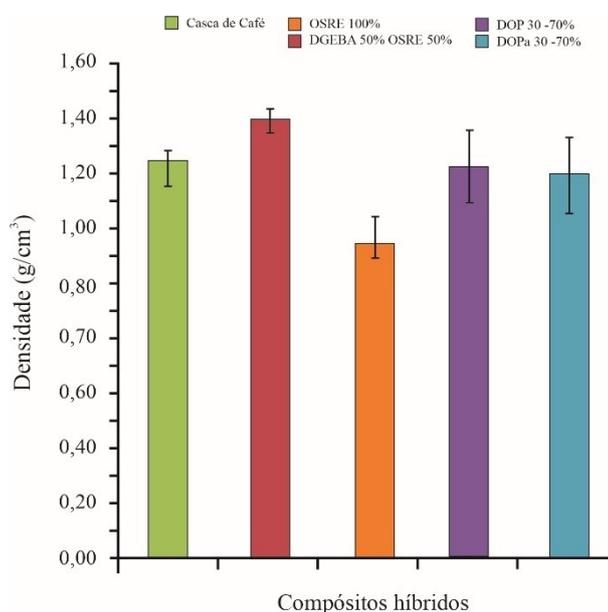


FIGURA 55 - Densidade da casca de café e dos compósitos preparados com as porcentagens de 70% de mistura resina DGEBA/OSRE e 30% de reforço de casca de café.

A densidade média aparente das partículas de casca de café após processada e moída foi apurada em $1,25 \text{ g/cm}^3$, sendo que para os compósitos preparados os valores limites apresentaram a densidade mínima em $1,095 \text{ g/cm}^3$ e máxima de $1,48 \text{ g/cm}^3$. Para os compósitos sem tratamento e $0,105 \text{ g/cm}^3$ e máxima de $0,137 \text{ g/cm}^3$ para os compósitos tratados com NaOH. Os tamanhos das partículas não afetaram as densidades das peças produzidas, ou seja, os compósitos com o mesmo conteúdo de partículas, mas com partículas de granulometrias distintas apresentaram densidades estatisticamente semelhantes, sendo um pouco menores no compósito elaborado com partículas tratadas.

As densidades dos compósitos produzidos estão dentro da faixa de densidades de outros materiais elaborados à base de reforço lignocelulósico similarmente produzidas com matrizes compostas por misturas de óleos epoxidado e resina à base de petróleo: $1,18\text{g/cm}^3$ para compósitos de destiladores à base de milho e misturas de óleo de soja epoxidado e DGEBA; e para compósitos de fibras sisais e misturas de óleo de linhaça epoxidado e DGEBA, $1,06\text{g/cm}^3$ (DEKA *et al.* 2015; BEKALO, REINHARDT, 2010 e GONÇALVES *et al.* 2021).

4.5.2. Comportamento mecânico dos compósitos

O comportamento mecânico nos materiais poliméricos depende de fatores diversos relacionados a estrutura do monômero, a cristalinidade, a flexibilidade das cadeias, a orientação das cadeias, o peso molecular, a quantidade de ligações cruzadas e a temperatura de uso (DE MOURA *et al.*, 2011). Além desses fatores citados, o comportamento mecânico dos materiais compósitos sofre influência das características sinérgicas dos elementos que são incorporados, tal comportamento ditará a resposta dos materiais quanto às ações mecânicas exercidas sobre eles e a capacidade dos mesmos de apresentarem deformações reversíveis, irreversíveis e resistirem à fratura.

Ao se preparar um compósito tem-se como meta o melhoramento das propriedades mecânicas dos materiais resultantes, suas aplicações em engenharia onde são submetidos a um certo nível de tensão, para compreender este comportamento, é necessário fazer a caracterização dos polímeros rígidos e compósitos por meio de ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto, conforme as normas ISO 527, 178 e 180. A seguir, nos subitens 4.5.2.1 a 4.5.2.4, são apresentados os resultados dos ensaios mecânicos dos compósitos estudados.

Utilizou-se a análise de variância (ANOVA) para verificar a influência das partículas de casca de café sobre a variável resposta, como suporte às conclusões encontradas na estatística descritiva, para verificar se as médias de cada condição experimental são diferentes. Quando os dados coletados das unidades experimentais são homogêneas, neste caso, as parcelas são uniformes, os tratamentos podem ser sorteados nas unidades experimentais sem qualquer restrição, considerando um intervalo de confiança de 95%. Os pressupostos de probabilidade normal dos resíduos e homogeneidade das variâncias foram verificados e confirmados. Valores do coeficiente de variação se apresentaram em 17% para os testes de

tração e de 8% para os testes de flexão, o que demonstra diferenças significantes entre as amostras estudadas. O que demonstra uma variação considerável dos dados.

A análise dos resultados da ANOVA referentes aos valores médios das propriedades mecânicas apuradas pelos ensaios de tração e flexão, referentes a cada condição experimental são mostrados na Tabela 15. Os fatores “CC” foram significativos em todas as variáveis de resposta, apresentando valores de p - entre 0,23 a para os testes de tração.

TABELA 15

Resultados da ANOVA para os valores médios das propriedades mecânicas

<i>Testes de Tração</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos testados	41,53	1,00	41,53	1,72	0,23	3,46
Dentro dos grupos	193,26	8,00	24,16			
Total	234,79	9,00				
Coeficiente de determinação		0,18				
Coeficiente de Variação		17%				
<i>Testes de Flexão</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos testados	2,30	1,00	2,30	0,00	0,97	3,46
Dentro dos grupos	14930,98	8,00	1866,37			
Total	14933,28	9,00				
Coeficiente de determinação		0,00				
Coeficiente de Variação		8%				

A Tabela 15 demonstra os resultados da ANOVA apurados nos testes de tração e flexão. Um valor de $p > 0,05$ (ou seja, probabilidade maior que 5%) indica que há uma grande probabilidade de que a diferença observada entre os grupos seja aleatória, então, pode-se considerar que não há diferença significativa entre os grupos.

Nos testes de flexão, houve diferença perceptíveis nos valores médios de resistência à flexão das amostras com granulometria de *mesh* 35, *mesh* 60 e *mesh* 100 em relação aos compósitos com *mesh* 20 e *mesh* 42 também foi percebido alterações nas médias amostrais dos ensaios de flexão para os compósitos elaborados com granulometrias diferentes. O módulo de flexão também foi estatisticamente diferente para todas as condições experimentais, porém, foi possível mensurar a influência da interface do reforço tratada quimicamente da matriz na rigidez dos compósitos para as amostras CP4-DOPa e CP8-DOPa. As condições

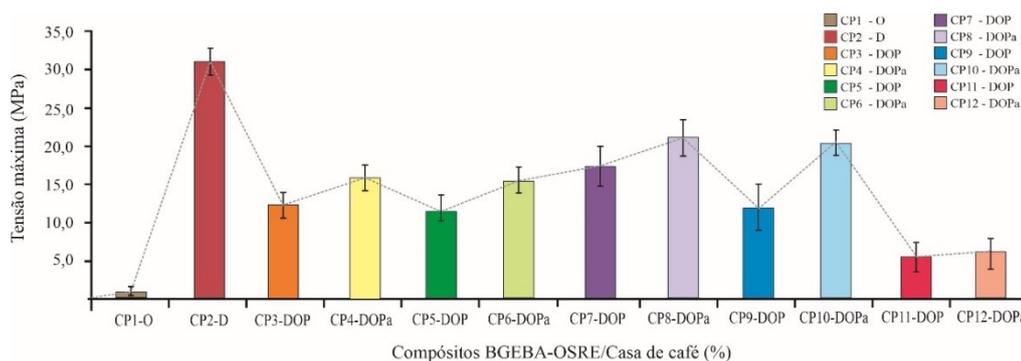
experimentais também apresentaram diferenças significativas na resistência ao impacto, com médias amostrais em diferentes agrupamentos analisados.

4.5.2.1. Ensaio de tração

Os resultados da variação da tensão máxima (MPa), da deformação na ruptura (%) e do módulo de elasticidade em tração (GPa) obtidos nos ensaios de tração das condições experimentais são apresentados na Figura 56 e, posteriormente na Figura 57, são apresentadas as de tensão-deformação. Os resultados relacionados a essas propriedades mecânicas são apresentados e discutidos a seguir.

Neste estudo, a mistura de DGEBA-OSRE resultou em uma matriz curada com maior capacidade de tração final do que o valor máximo da tração do OSRE curado. Tal situação se justifica pela presença de anéis aromáticos na molécula DGEBA que confere maior estabilidade mecânica à estrutura geral da mistura de resinas epóxi curada do que a do OSRE curado, que é composto por longas e flexíveis cadeias lineares de ácidos graxos esterificados a uma molécula de glicerol (DOMINGUES *et al.* 2020; LAGE *et al.* 2021).

Com a introdução de partículas casca de café como reforço nas composições DGEBA-OSRE misturadas era esperado o aumento em sua rigidez e, conseqüentemente, o aumento do estresse de tração final do material resultante. No entanto, observou-se o contrário, ou seja, as tensões de tração final dos corpos de prova produzidos foram inferiores às da mistura de resina curada 100% (CP2-D). Isso é atribuído a uma menor densidade de *crosslinking* nos CP's elaborados com partículas do que nas resinas epóxi misturadas curadas e às interações ruins entre a matriz polimérica e as partículas casca de café, com conseqüente transferência fraca de estresse da matriz para as partículas. Embora os CP's elaborados com partículas de CC fossem visualmente homogêneos, indicando uma dispersão adequada das partículas nas resinas epóxi, a adesão das partículas pelas resinas misturadas não foi muito eficaz, levando a más interações entre as fases. Pode-se, assim, ser inferido que havia baixa disponibilidade de grupos de hidroxil e carboxil das frações pectina e holocelulose das paredes celulares nas partículas de casca de café para interagir com os grupos funcionais das resinas misturadas e do agente transligador.



NOTA: CP1 – O (Óleo de soja epoxidado 100%); CP2 – D (Matriz epóxi 100%); CP3 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 20); CP4 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 20); CP5 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 35); CP6 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 35); CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42); CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42); CP9 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 65); CP10 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 65); CP11 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 100); CP12 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 100).

FIGURA 56 - Variação da tensão máxima para os CP's de óleo de soja epoxidado 100%; matriz epóxi 100% e os diversos compostos formulados.

Os CP's elaborados com teor de partículas de casca de café de 30 % granulometria *mesh* 42 e diâmetro $\phi > 0,355\text{mm}$ (CP7-DOP e CP8-DOPa) apresentaram maior resistência à tração do que os demais, indicando que a morfologia das partículas neste caso se mostrou mais eficaz em relação as interações entre as partículas e as matrizes de resina devido a uma melhor dispersão das partículas.

Os tamanhos das partículas tiveram um efeito significativo na resistência à tração dos CP's testados, as amostras elaboradas com as granulometrias maiores tiveram um comportamento próximo dos CP7-DOP e CP8-DOPa, porém, os corpos de prova elaborados com partículas menores, a resistência a tração apresentou valores menores. Esse fator pode ser em função da menor capacidade de ductibilidade das formulações em função do tamanho das partículas.

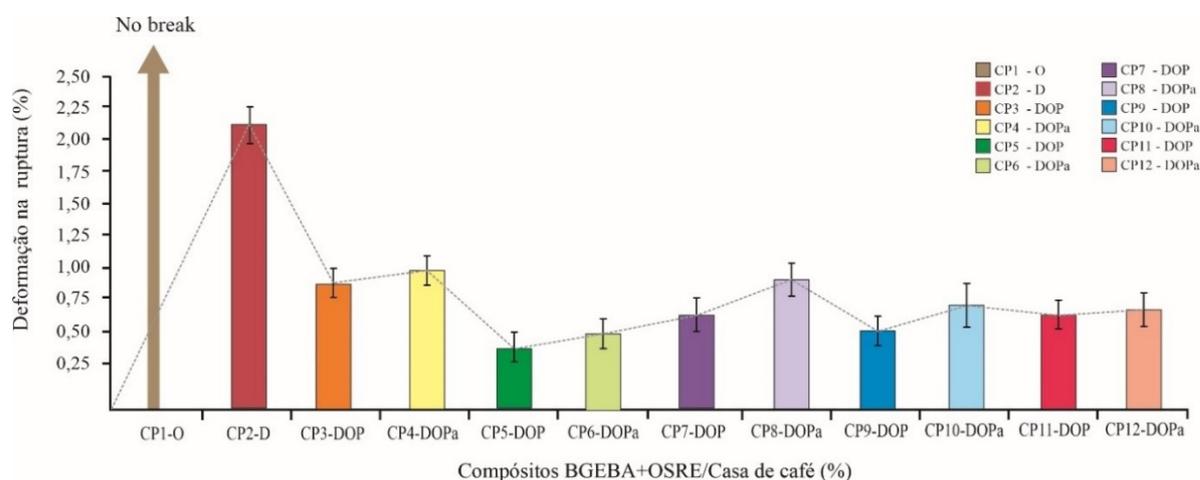
Como descrito acima, nas formulações levadas a teste houve queda da ductibilidade da matriz com o acréscimo das partículas de casca de café (% m/m), isso pode ter ocorrido em função das partículas possuírem baixa deformação. Este comportamento é motivado pela restrição à mobilidade das cadeias poliméricas da matriz epóxi. Além disso, nos materiais compostos existe a formação de vazios durante o processamento das fases, que, além de atuarem como concentradores de tensão, ocorre o estreitamento da seção transversal em que a força é aplicada (PIRES *et al.* 2012).

Ao analisar o comportamento das formulações com partículas tratadas, os testes apresentaram um incremento dos valores de tensões de tração final dos corpos de prova avaliados e em todas as formulações, os resultados foram maiores que as amostras não tratadas, em especial o CP8, que apresentou valores superiores a 22,5 Mpa de tensão média. O que corrobora como as afirmações de Kelkar *et al.* (2015) e Vale *et al.* (2017).

Como característica, a molécula de DGEBA apresenta grupos de epóxi terminal na cadeia, que são mais reativos do que os grupos internos de epóxi da OSRE, permitindo assim maiores densidades de *crosslinking* do material curado, resultando em uma transferência mais eficaz de estresse em toda a estrutura das resinas curadas. O alongamento no intervalo para o OSRE 100% curada não foi determinado porque não houve ruptura da respectiva amostra (CP1-O) no limite de extensão das aderências no equipamento de ensaio. O alongamento na quebra da mistura curada de resinas DGEBA 100% (CP2-D) poderia ser determinado em cerca de 2 %, corroborando o fato de que a maior densidade de reticulação da mistura em comparação com a do OSRE 100% curada reduz a ductilidade do material. A maior ductilidade do OSRE 100% curado em relação à DGEBA é atribuída à presença de cadeias alifáticas lineares flexíveis anexadas aos grupos epóxi que atuam sobre plastificação da matriz (FERNANDES *et al.* 2017).

O comportamento das formulações com partículas tratadas referentes a deformação na ruptura para os CP's estudados, apresentou incremento nos valores dos corpos de prova avaliados em todas as formulações, os resultados foram maiores que as amostras não tratadas, em especial o CP8 – DOPa, que apresentou valores superiores a 0,97 Gpa de deformação.

O estresse de tração final e o alongamento no intervalo para as formulações de óleo epoxidado 100%, resina epóxi curada e para os compósitos reforçados com partículas de casca de café produzidos são apresentados nas Figuras 56.

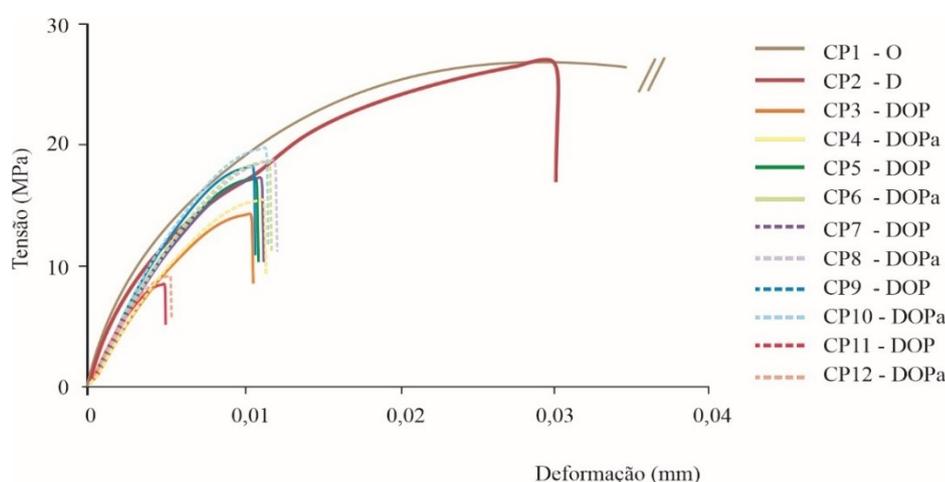


NOTA: CP1 – O (Óleo de soja epoxidado 100%); CP2 – D (Matriz epóxi 100%); CP3 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 20); CP4 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 20); CP5 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 35); CP6 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 35); CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42); CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42); CP9 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 65); CP10 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 65); CP11 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 100); CP12 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 100).

FIGURA 57 - Deformação na ruptura para os CP's de óleo de soja epoxidado 100%; matriz epóxi 100% e os diversos compósitos formulados.

A interação percebida entre as partículas e as matrizes no caso de partículas menores permitiu maiores densidades de reticulação nas formulações de partículas e, conseqüentemente, fez com que as CP's elaborados com partículas menores fossem mais rígidas do que aquelas com partículas maiores, reduzindo assim seu alongamento ao quebrar.

Pode-se observar na Figura 58 que o polímero sofre influência quanto a perda de resistência à flexão com a adição de casca de café. O corpo de prova elaborado com OSRE 100% curada não determinou os valores de ruptura porque não houve rompimento da respectiva amostra (CP1-O) no limite de extensão das aderências no equipamento de ensaio. Novamente a amostra CP2-D apresentou comportamento a flexão superior às amostras dos corpos de prova com o reforço de casca de café em todas as formulações.



NOTA: CP1 – O (Óleo de soja epoxidado 100%); CP2 – D (Matriz epóxi 100%); CP3 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 20); CP4 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 20); CP5 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 35); CP6 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 35); CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42); CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42); CP9 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 65); CP10 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 65); CP11 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 100); CP12 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 100).

FIGURA 58 - Curvas força-deslocamento para os CP's de óleo de soja epoxidado 100%; matriz epóxi 100% e os diversos compósitos formulados.

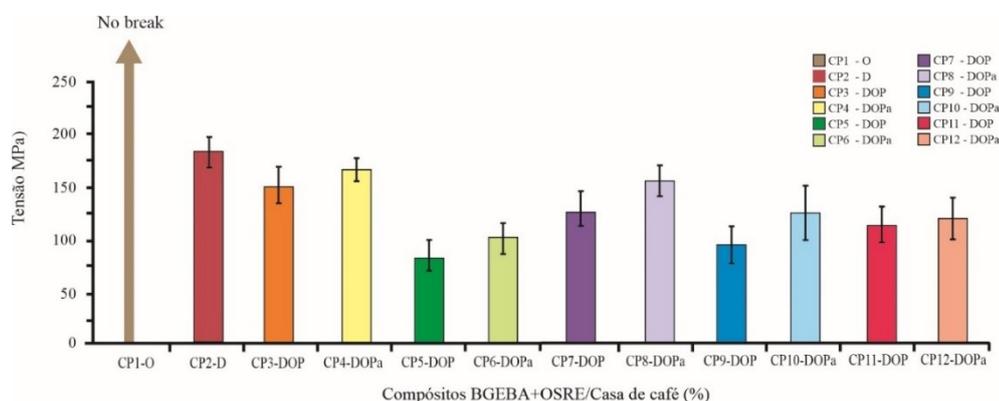
Valores discrepantes identificados foram em relação aos CP's de partículas não tratadas e tratadas com granulometria *mesh* 100 e diâmetro $\phi > 0,149\text{mm}$, apresentaram menor resistência à flexão do que os demais, indicando uma menor densidade de reticulação nos reforços de partículas do que nas resinas epóxi curadas e às interações ruins entre a matriz polimérica e as partículas casca de café com conseqüente transferência fraca de estresse da matriz para as partículas.

4.5.2.2. Ensaio de flexão em três pontos

Os resultados da variação da tensão máxima (MPa), da deformação na ruptura (%) e do módulo de elasticidade em flexão (GPa) obtidos nos ensaios de flexão das condições experimentais das amostras não tratadas e tratadas são apresentados a seguir.

De acordo com os resultados apurados, percebe-se que à medida que aumenta a concentração de partículas nos compósitos, ocorre uma ligeira redução na resistência à flexão, isso pode ser atribuído a uma baixa dispersão e alta rigidez das fases secundárias. As cargas de flexão impõem um estado particular de tensão nas amostras, com tensões de compressão na superfície de contato com o pino de deslocamento central e tensões de tração na superfície inferior da amostra, a capacidade de deformação pode ser reduzida pelos altos teores de cargas no compósito, bem como as falhas de adesão da interface reforço-matriz (CASTRO *et al.*, 2021).

Os gráficos da tensão máxima e módulo elástico para o ensaio de flexão a três pontos são mostrados na figura 59. A resina epóxi apresentou valor médio de resistência à flexão de 165 MPa, condizente com valores reportados na literatura (SHELLEY, 1999; TARAZONA *et al.* 2017).



NOTA: CP1 – O (Óleo de soja epoxidado 100%); CP2 – D (Matriz epóxi 100%); CP3 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 20); CP4 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 20); CP5 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 35); CP6 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 35); CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42); CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42); CP9 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 65); CP10 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 65); CP11 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 100); CP12 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 100).

FIGURA 59 - Valores de tensão máxima obtidos do ensaio de flexão para os CP's de óleo de soja epoxidado 100%; matriz epóxi 100% e os diversos compósitos formulados, sob esforços de flexão.

O módulo de flexão apresentou-se menor para os compósitos em relação a amostra CP2–D (Matriz epóxi 100%), mostrando a característica da matriz epóxi termorrígida de pouca

ductibilidade. Observa-se que os níveis de tensão máxima se encontram no mesmo patamar para todas as amostras, enquanto que os módulos elásticos dos compósitos se apresentaram menores do que o da Matriz epóxi 100%. A formulação do OSRE 100% curada (CP1-O) como anteriormente, não ocorreu a ruptura do corpo de prova, não houve rompimento da respectiva amostra nos limites do ensaio.

Como identificado anteriormente, nota-se um aumento no valor do módulo para os compósitos com fibras submetidas ao tratamento alcalino com NaOH. Este fato corrobora com os resultados encontrados para o ensaio de resistência à tração descritos no item 4.3.2.1. Ensaio de tração.

4.5.2.3. Ensaio de impacto Izod

Como resultado do ensaio de impacto, é determinado a energia absorvida pelo compósito até a fratura. Uma boa dispersão das partículas pode representar no aumento da resistência ao proporciona uma melhor propagação de energia. Ao aplicar esse ensaio, obtém-se a caracterização do comportamento dos materiais na fase de transição da propriedade dúctil para frágil (PIFFER; SOARES; GALDINO, 2021). Os resultados médios apurados quanto a resistência ao impacto para os CP's entalhados estão são apresentados a Figura 58. Destaca-se novamente os valores atribuídos a CP2-D (57,25 kJ/m) que se mostrou maiores que os demais compósitos com partículas de casca de café. Outro destaque foram os resultados para as amostras CP4-DOPa e CP8-DOPa com valores 42,78 kJ/m e 40,53 kJ/m, que demonstra o efeito do tratamento com NaOH nas partículas resulta em melhoria no comportamento mecânico.

Após o ensaio, foi feito a inspeção visual nos corpos de prova e não foi constatado elementos de delaminação entre as camadas constituintes em nenhum dos CP's testados, o que configuraria um grande ponto de dissipação de energia, esse comportamento foi confirmado por imagens de MEV demonstradas na Figura 60. Ainda por inspeção visual, percebeu-se que todos os corpos de prova apresentaram fratura frágil.

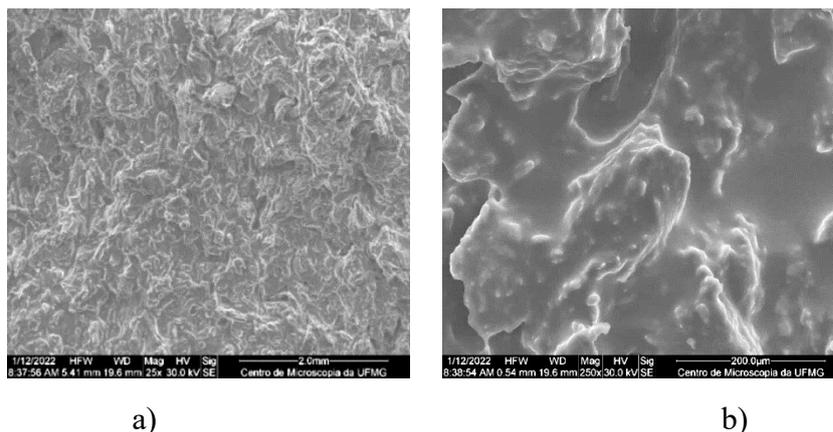
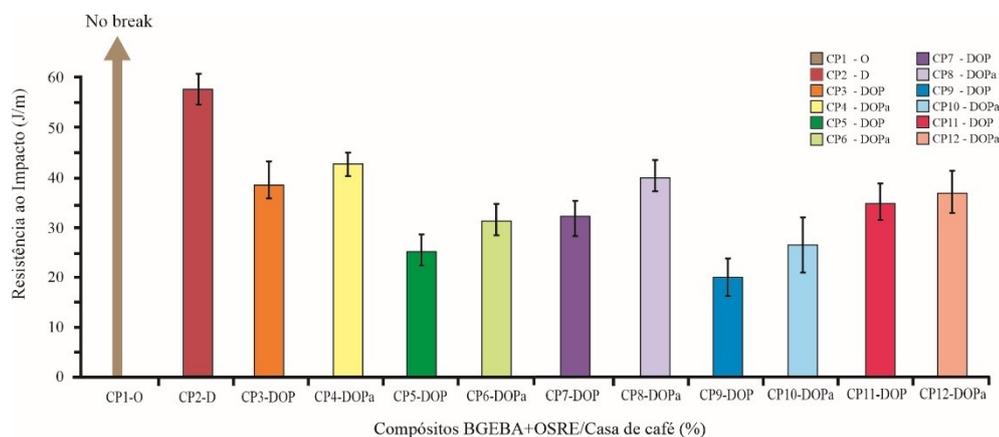


FIGURA 60 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos compostos a) CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42) e b) CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42). Micrografias (ampliação 500x-1000x, 30 kV).



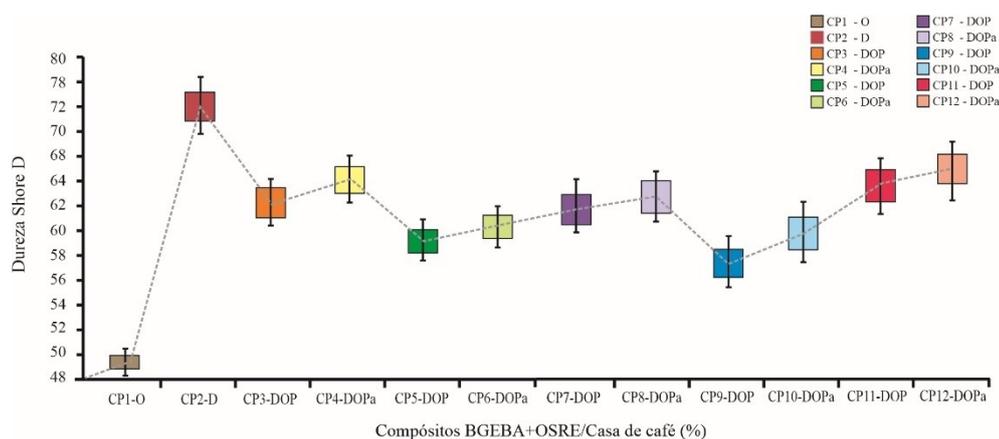
NOTA: CP1 – O (Óleo de soja epoxidado 100%); CP2 – D (Matriz epóxi 100%); CP3 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 20); CP4 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 20); CP5 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 35); CP6 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 35); CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42); CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42); CP9 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 65); CP10 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 65); CP11 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 100); CP12 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 100).

FIGURA 61 - Ensaio de resistência ao impacto para os CP's de óleo de soja epoxidado 100%; matriz epóxi 100% e os diversos compostos formulados.

A adição de teores de cascas de café à matriz termorrígida até a composição estudada de 30% em massa de CC na mistura ocasionou uma alteração na resistência ao impacto. Teores superiores passam a ocasionar um efeito adverso na propriedade investigada.

4.5.2.4. Ensaio de dureza Shore D

O método Shore foi escolhido por ser amplamente utilizado para a medição de dureza em polímeros, sendo a escala D indicada para polímeros termoplásticos rígidos. Os resultados da variação na resistência à penetração dos compósitos estão ilustrados na Figura 62.



NOTA: CP1 – O (Óleo de soja epoxidado 100%); CP2 – D (Matriz epóxi 100%); CP3 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 20); CP4 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 20); CP5 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 35); CP6 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 35); CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42); CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42); CP9 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 65); CP10 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 65); CP11 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 100); CP12 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 100).

FIGURA 62 – Ensaio de dureza para os CP's de óleo de soja epoxidado 100%; matriz epóxi 100% e os diversos compósitos formulados.

Os valores médios de resistência à penetração identificados nos compósitos híbridos variaram de 48,1 J/m (CP1 – O) a 60,9 J/m (CP2 – D), no teste executado. A dureza das amostras com o reforço de resíduos de casca de café se apresentou entre 55 e 63 J/m, com a concentração de carga nos compósitos e os tratamentos superficiais nas fibras, entretanto, o oposto ocorreu para o composto CP9 – DOP, com redução de 15,4% em relação a amostra CP4 – DOPa. Esse comportamento pode estar ligado a dispersão das partículas e fibras; ao grau de delaminação; e as interações interfaciais polímero/carga CC.

Não foram observadas variações significativas na dureza dos compósitos com a adição de partículas não tratadas, esse efeito ocorre devido à provável falta de uniformidade na distribuição das partículas, em função de que fibras naturais podem promover uma redução na resistência mecânica à penetração, por consequência da higroscopicidade das mesmas (BORSOI *et al.* 2011),

4.5.3. Análise microestrutural - Morfologia

Nesta etapa da pesquisa foram feitas as análises micrográficas por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), o resultado foi a obtenção de informações importantes quanto a morfologia das composições submetidas aos testes mecânicos. Foram usados para obter as imagens da superfície um microscópio óptico Biotika B500 Series e para obter as micrografias, um microscópio eletrônico de varredura modelo FEG - Quanta 200 FEI do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG.

4.5.3.1. Microscopia óptica

A imagem apurada pela microscopia ótica, Figura 63, mostra a dispersão e distribuição de partículas, em destaque, que mostra a distribuição homogênea do material particulado com concentração de 30% de material de reforço, retratando a adesão matriz-partículas. Pela análise pode-se afirmar que ocorreu uma boa dispersão de partículas, porém, espaços vazios se apresentam principalmente nas amostras CP7 – DOP, nas amostras CP8 – DOPa percebe-se uma melhor correlação com a matriz polimérica, o que corrobora com as características resultados mecânicos verificados nas análises estatísticas.

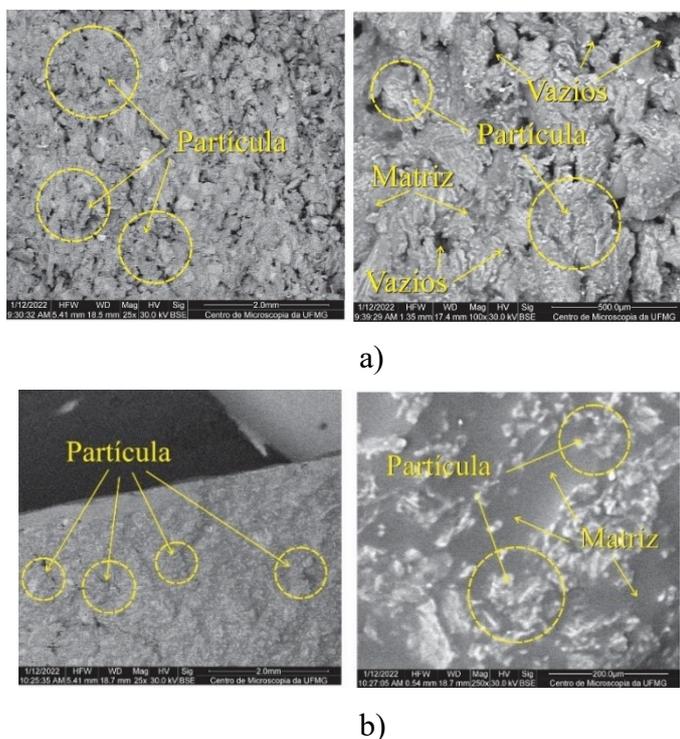
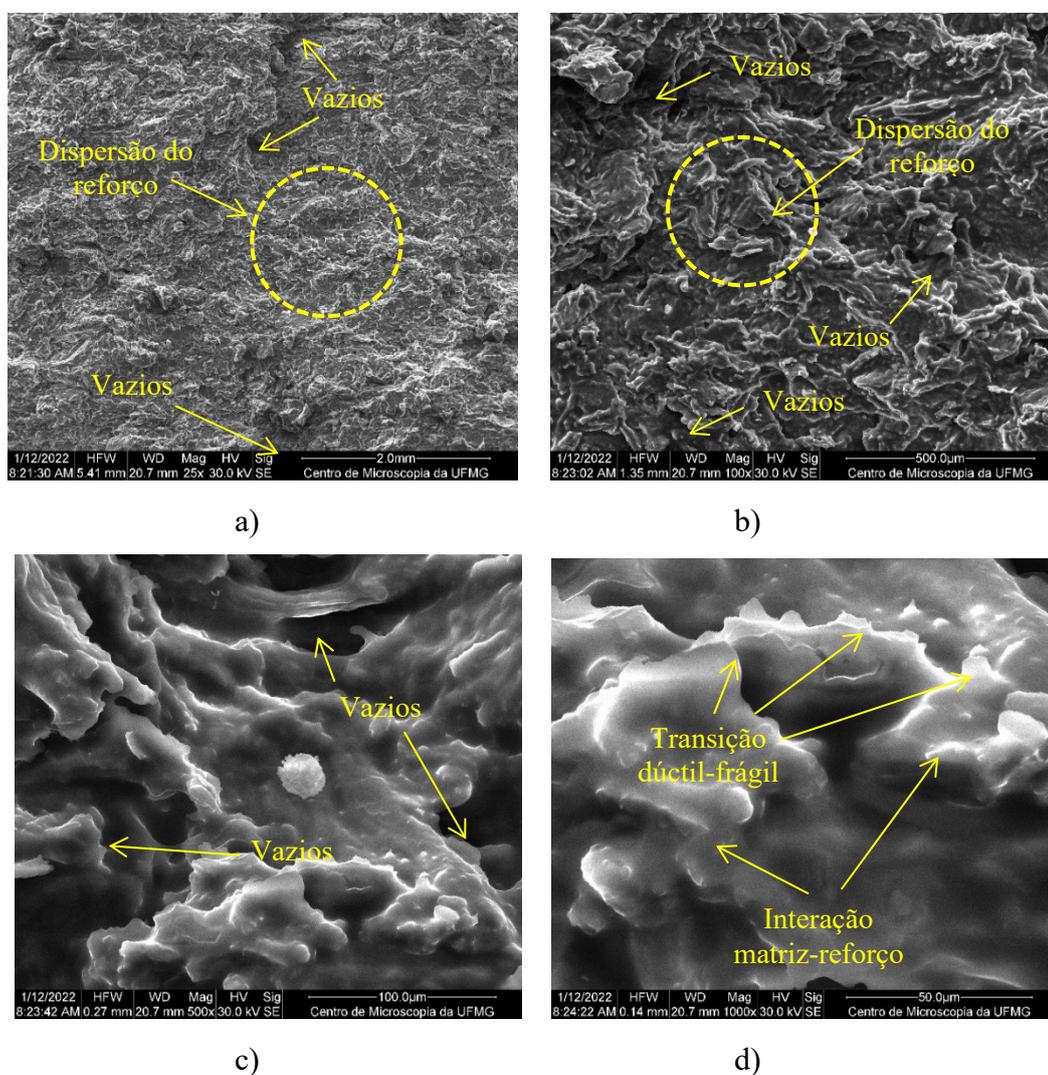


FIGURA 63 - Dispersão das partículas de casca de café na matriz com aumento de 25x - 100x: a) CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42) e b) CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42).

4.5.3.2. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura demonstrou a adesão entre as interfaces da superfície celulósica dos resíduos de casca de café e a matriz polimérica, visualizada na Figura 64, é possível avaliar o efeito das fases dispersas, em particular o reforço encapsulado pela matriz e identificar o tratamento alcalino nas fibras lignocelulósicas. As marcações em amarelas indicam o comportamento da fase dispersa da matriz DGEBA – OSRE, a provável adesão interfacial matriz-reforços, a transição dúctil-frágil e identificação de vazios nos compósitos. As imagens MEV permitem verificar que quando os reforços foram adicionados ao material compósito, ocorreu uma mudança de comportamento mecânico.

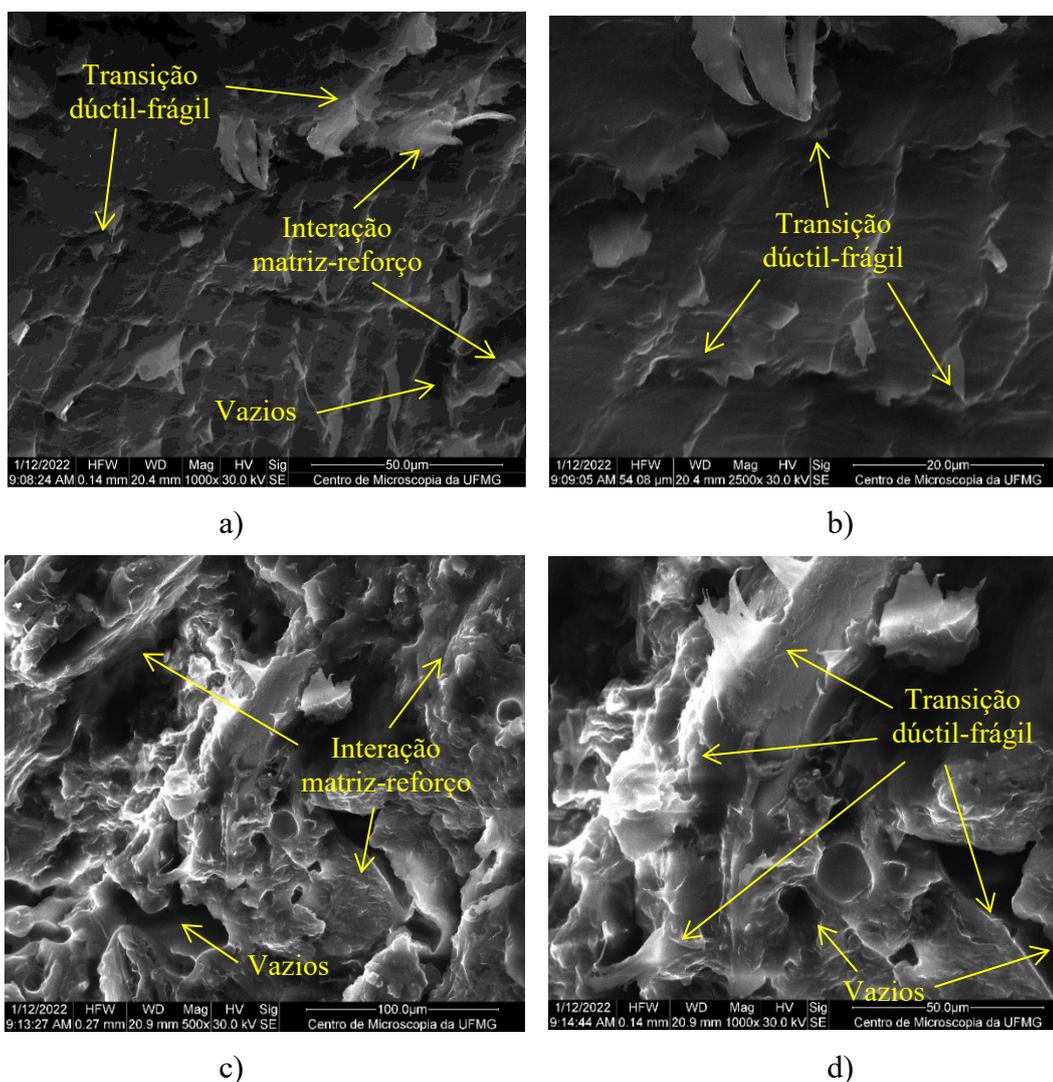


NOTA: Ampliações a) 25x; b) 100x; c) 500x e d) 1000x.

FIGURA 64 – Análise da MEV da interface das partículas de casca de café na matriz CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42). Sendo: a) e b) dispersão geral das partículas na matriz; c) ocorrência de vacância de polímero na adesão interfacial matriz-reforços; e d) provável adesão interfacial matriz-reforços.

Como verificado, os resultados obtidos nos ensaios de tração em compósitos com reforço de partículas lignocelulósicas (30% m/m) apresentam comportamento de fratura dúctil maior na zona de fratura dos corpos de prova. Vale ressaltar que, em testes preliminares, já tinha sido detectado que quanto maior o percentual de partículas, mais evidente é comportamento frágil dos compósitos.

As micrografias da superfície de fratura dos CP's analisados, demonstram a morfologia dos compósitos (Figura 65). Pequenos vazios são observados na superfície fraturada, aqui atribuídas às porções da matriz onde as densidades de reticulação são as mais baixas devido à presença de longas cadeias alifáticas no OSRE e a eventuais grupos de epóxi interno não reagidos. Além disso, a fratura das amostras CP7 – DOP e CP8 – DOPa é claramente frágil, típica de resinas epóxi, como DGEBA, que é um polímero rígido e frágil.



NOTA: Ampliações a) 1000x; b) 2500x; c) 500x e d) 1000x.

FIGURA 65 - Imagens MEV da superfície de fratura dos compósitos híbridos: a) e b) CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42) e c) e d) CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42).

As micrografias dos compósitos acima, demonstram que as partículas alcalinizadas possuem adesão mecânica matriz-carga evidentes. As imagens das micrografias se mostram alinhadas aos resultados obtidos nos ensaios de tração e flexão, para compósitos com porções de 30% m/m de partículas, com predominância de superfície de fratura frágil.

As imagens MEV das superfícies fraturadas dos corpos de prova analisados retratam claramente a presença de lacunas maiores do que as das matrizes de resina pura. Essas lacunas são atribuídas à desvinculação de partículas das matrizes poliméricas, corroborando as inferências anteriores de interações entre matriz/partículas pobres. Os vazios atuam como concentradores de estresse e são, portanto, responsáveis pela fraca transferência de estresse entre a matriz polimérica e as partículas de resíduos de casca de café. Isso confirma a redução observada na resistência à tração dos compósitos quando comparada com a das resinas misturadas curadas. Novamente, o tipo dominante de falha é fratura frágil devido ao conteúdo de resina nos CP's ser maior do que o conteúdo de partículas.

4.5.4. Caracterização térmica

Foi efetuada a análise por termogravimétrica e termogravimetria derivada (TGA), também foi feito a análise por Termografica por Infravermelho (TIR) visando determinar a refletividade e emissividade dos painéis híbridos. A partir do conhecimento do comportamento térmico do polímero, partiu-se para a análise do efeito das diferentes cargas neste comportamento.

4.5.4.1. Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada - TGA

As curvas de análise térmica para os corpos de prova estudados são apresentadas na Figura 66, as análises destas amostras são qualitativamente idênticas, com pequenas variações apenas em intensidades de temperatura. Deste modo, a análise é qualitativamente representativa de todas as amostras. A termogravimetria do CP1 – O e CP2 - D, referente ao óleo de soja residual epoxidado (OSRE) e o composto por resinas misturadas curadas, foi termicamente estável até 298 °C. Embora a mistura DGEBA-OSRE aumente a estabilidade térmica do produto em relação à estabilidade térmica do óleo de soja residual epoxidado (FERNANDES *et al.*, 2017),

a adição do reforço (partículas CC) fez com que a faixa de decomposição térmica do composto se ampliasse de cerca de 200 °C até 500 °C. Isso porque os resíduos de casca de café têm em sua composição classes distintas de elementos (pectina, celulose, hemicelulose, lignina e outros) com distintas estabilidades térmicas.

Em geral, a hemicelulose se apresenta menos estáveis termicamente que a celulose e a lignina, com degradação térmica ocorrendo na faixa de 200 °C a 300 °C. A degradação térmica das hemiceluloses é claramente observada nas curvas de análise térmica para amostras de CP3 - DOP e CP4 - DOPa, correspondendo a um evento de perda de massa de cerca de 20,4 %. A celulose se degrada termicamente na faixa de temperatura de 300 a 400 °C, e sua degradação é claramente observada nas curvas termogravimétricas para as amostras CP3 - DOP e CP4 - DOPa.

A degradação térmica da celulose nos compósitos híbridos ocorre concomitantemente com a degradação térmica da matriz polimérica DGEBA-OSRE, correspondendo a um evento de perda de massa de cerca de 26,9 %. Um quarto evento de perda de massa, na faixa de 400 a 500 °C, corresponde à degradação térmica da lignina juntamente com a degradação da matriz polimérica remanescente, com um evento de perda de massa de 26,85 %.

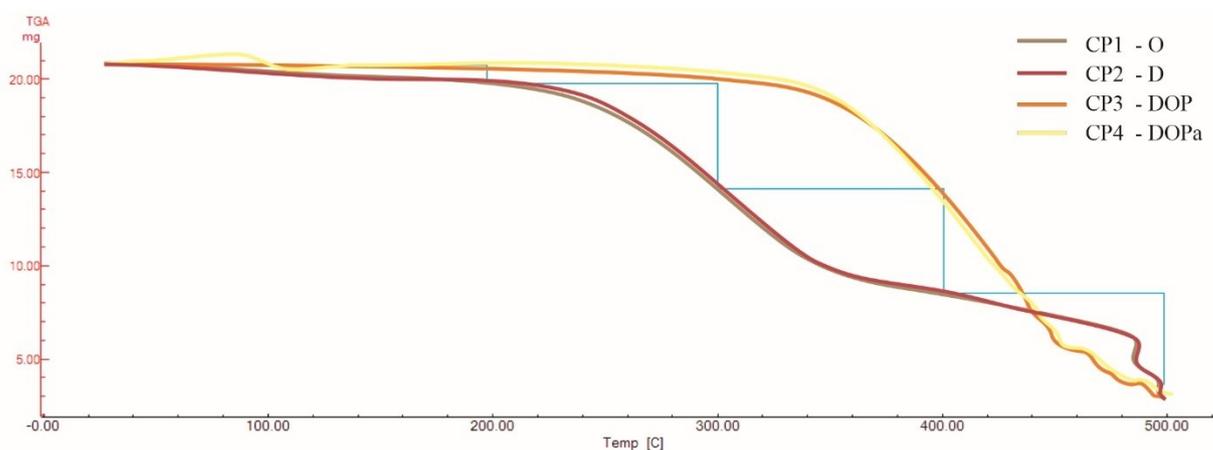


FIGURA 66 - Curvas de análise térmica para os corpos de prova: CP1 – O (OSRE); CP2 – (DGEBA); CP3 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 20); CP4 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 20).

Acima de 500 °C, a quantidade de resíduo de DGEBA-OSRE juntamente com o reforço orgânico é muito pequena devido à quebra adicional dos materiais de degradação térmica do polímero em produtos gasosos em temperaturas mais altas (AFFANDI *et al.* 2018).

4.5.4.2. Análise por Termografica por Infravermelho (TIR).

Foram realizados ensaios visando determinar a refletividade e emissividade aparente de banda, direcional, para o espectro do infravermelho longo (7,5 a 13,5 m), para as amostras dos compósitos híbridos utilizando dois métodos:

- (1) Ensaio padrão para emitância normal total de superfícies: seguindo as recomendações da norma ASTM E408 - 13 (2019) para a temperatura do corpo negro em 70°C, e as amostras em 22°C;
- (2) Ensaio espectral para estimar a temperatura de painéis: seguindo a metodologia descrita por Ferreira *et al.* (2019) para temperatura das amostras variando de 30 a 50°C. A condutividade térmica dos materiais também foi avaliada, seguindo a metodologia descrita em Morais *et al.* (2021) para temperaturas das amostras variando de 30 a 50°C.

O ensaio (1) retornou resultados consistentes, com a refletividade aparente de banda, direcional, para o espectro do infravermelho longo (7,5 a 13,5 m) média entre 0,046 e 0,072. Não foi identificadas variações significativas para os compósitos com o reforço de resíduos de casca de café tratados com NaOH. Outra evidência experimental importante é que o ensaio (2) não retornou resultados coerentes, pois a montagem para a realização deste ensaio se mostrou incompatível com o tamanho e espessura das amostras. A seguir são apresentados e comentados os resultados apurados.

4.5.4.2.1. Ensaio de emitância normal

Nos resultados do ensaio de emitância normal, foi observado que a amostra CP3 – DOP e DP4 – DOPa (*mesh* 20) apresentaram refletividade aparente de banda, média, no espectro do infravermelho longo (7,5 a 13,5 m) igual a 0,048 (mínimo de 0,04 e máximo de 0,06), os termogramas são apresentados na Figura 67 para visualizar uma imagem representativa do resultado do ensaio.

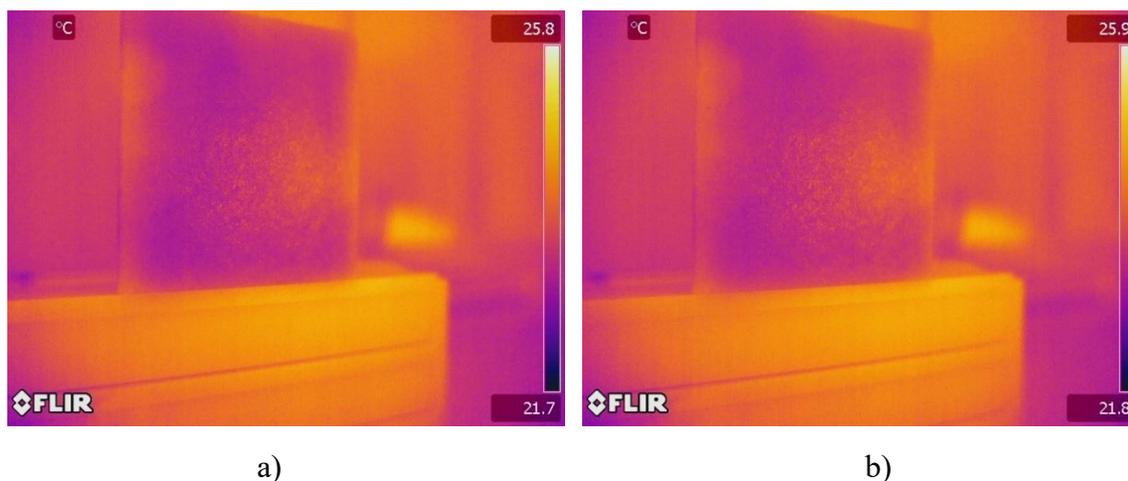


FIGURA 67 - Imagens TIR da superfície com refletividade aparente de banda dos compósitos híbridos: a) CP3 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 20) e b) CP4 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 20).

A amostra CP5 - DOP teve como resultado uma refletividade de 0,058 (mínimo de 0,048 e máximo de 0,064). Para a amostra CP7 – DOP teve como resultado uma refletividade de 0,072 (mínimo de 0,057 e máximo de 0,083). A amostra CP9 - DOP teve como resultado uma refletividade de 0,046 (mínimo de 0,040 e máximo de 0,053).

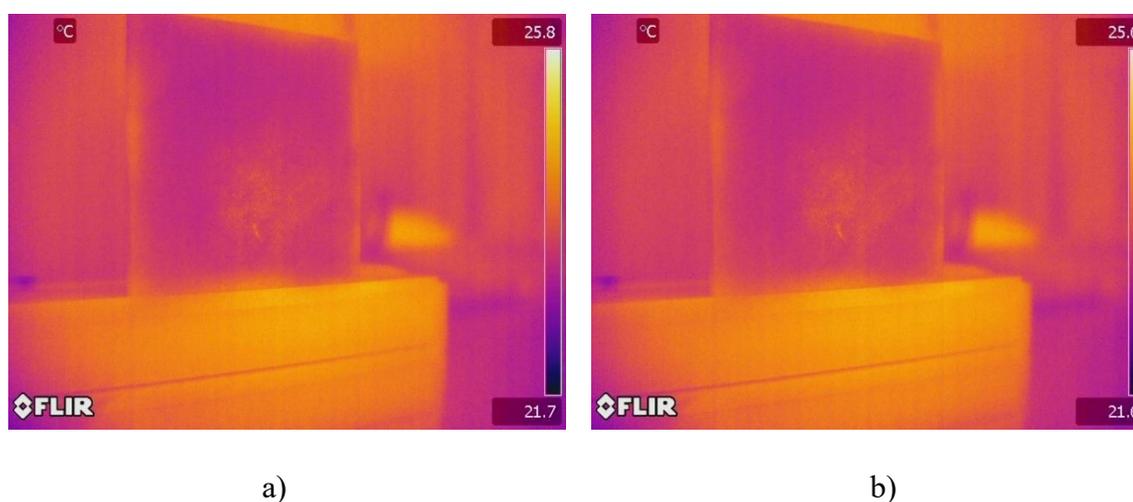
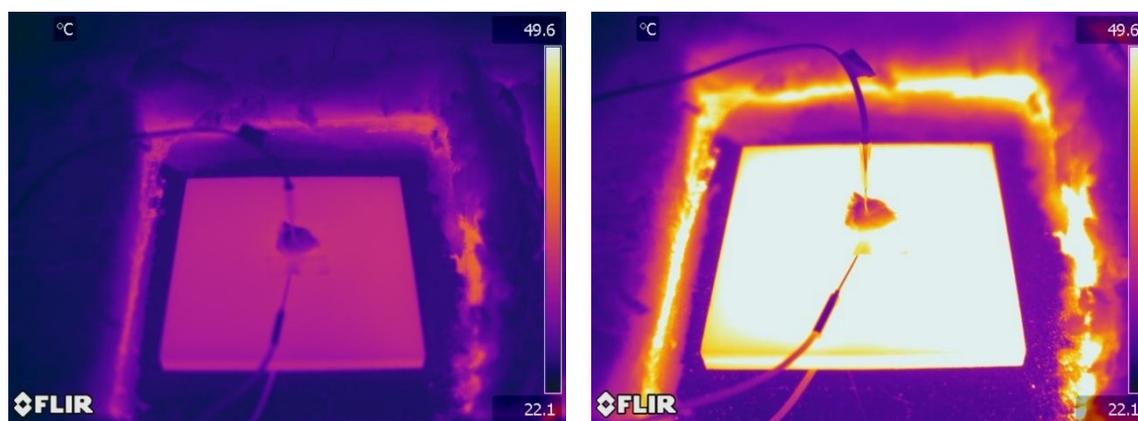


FIGURA 68 - Imagens TIR da superfície com refletividade aparente de banda dos compósitos híbridos: a) CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42) e b) CP9 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42).

Os valores de refletividade aparente de banda das amostras analisadas, variou de 0,04 (mínimo CP3-DOP) até 0,053 (máximo CP9-DOP) demonstrando que o tamanho das partículas interfere na capacidade de refletividade térmica dos compósitos, tal comportamento indica a possibilidade de aplicação dos compósitos como isolantes para conforto térmico.

4.5.4.2.2. Ensaio espectral para estimar a temperatura de painéis

Os resultados do ensaio espectral para estimar a temperatura dos painéis compósitos não retornou um resultado satisfatório. Isso porque a montagem utilizada se mostrou inadequada, pela característica dos materiais, os termopares superficialmente colocados não aderiram da forma esperada, o que pode ter impactado os ensaios e testes. Porém, em análise visual das termografias elaboradas pelo ensaio (2), é possível observar que a dispersão de calor foi uniforme mesmo quando aplicado emissão de temperaturas distintas (30°C e 50°C) como demonstrado na Figuras 69a e 69b.



a)

b)

NOTA: Temperaturas de emissão: a) 30°C; b) 50°C.

FIGURA 69 - Imagens TIR do ensaio espectral para estimar a temperatura dos compósitos híbridos:
a) CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42) e b) CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42).

As amostras apresentam brilho aparente, o que sugere uma leve característica especular no espectro visível. Apesar de apresentarem níveis de compactação idênticos, chama a atenção o fato das amostras CP3 – DOP e CP9 – DOP se apresentarem visualmente mais opacas.

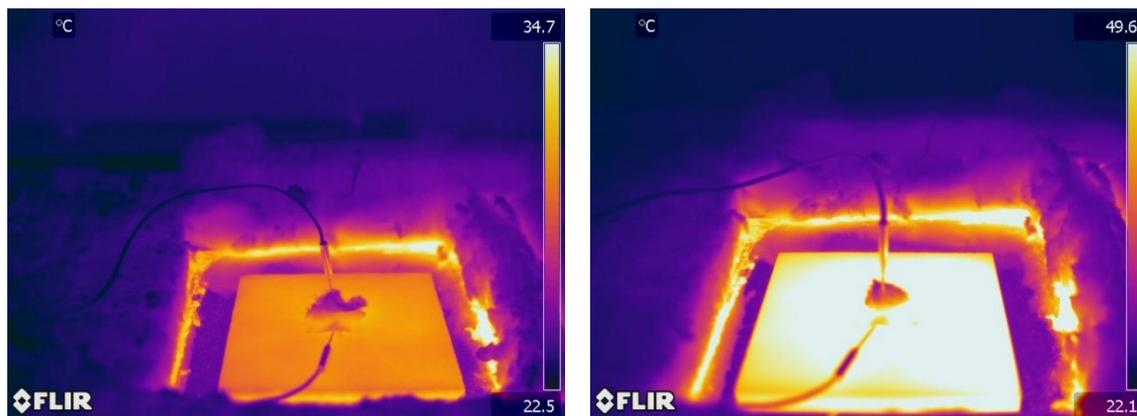


FIGURA 70 - Imagens TIR do ensaio espectral para estimar a temperatura dos compósitos híbridos: a) CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42) e b) CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42).

As impressões iniciais sobre as amostras, no que se refere ao espectro visível, se confirmam no espectro infravermelho longo. As amostras CP3 – DOP e CP5 – DOP apresentam menor refletividade. Os resultados são válidos para um ângulo de inclinação, em relação a normal, para até 60deg. Considerando as amostras avaliadas, a refletividade aparente de banda, direcional, para o espectro do infravermelho longo (7,5 a 13,5 μm) variou entre 0,046 a 0,072 (valores médios). Em especial, a amostra CP9 – DOP que apresentou refletividade significativamente superior se comparada às demais amostras (Figura 67).

Não foi possível observar alguma relação de tendência nos testes entre as amostras não tratadas ou amostras tratadas com NaOH e a refletividade. É possível que outros fatores tenham influenciado nas características óticas das amostras, além do simples fato das amostras se apresentarem mais ou menos compactadas. Os resultados demonstram que os materiais analisados tem condições de proporem conforto térmico, que é a busca por equilibrar as temperaturas com materiais e soluções aplicáveis a produtos diversos.

4.5.5. Caracterização físico-química

4.5.5.1. Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

Os espectros FTIR para o óleo de soja, óleo de soja residual e para o óleo de soja residual epoxidado são apresentados na Figura 71. O espectro FTIR apresentado na Figura 72 é uma média dos espectros das amostras CP3 – DOP, CP5 – DOP, CP7 – DOP e CP9 – DOP.

Os espectros destas amostras são qualitativamente idênticos, com pequenas variações apenas em intensidades de pico. Deste modo, um espectro médio é qualitativamente representativo de todas as amostras. O segundo derivado do espectro foi tomado (não mostrado) para obter uma melhor resolução dos picos, devido à sobreposição significativa de picos de absorção nas regiões onde as vibrações das ligações duplas alifáticas estão presentes. Os picos na faixa 2980–2850 cm^{-1} são atribuídos à vibração de estiramento C–H de alifático- CH_2 em ácidos graxos, respectivamente. A presença de grupos epóxidos é verificada no espectro do óleo epoxidado pelos picos de absorção em 916 e 822 cm^{-1} , respectivamente atribuídos às vibrações de alongamento de C–O e C–O–C dos anéis oxiranos.

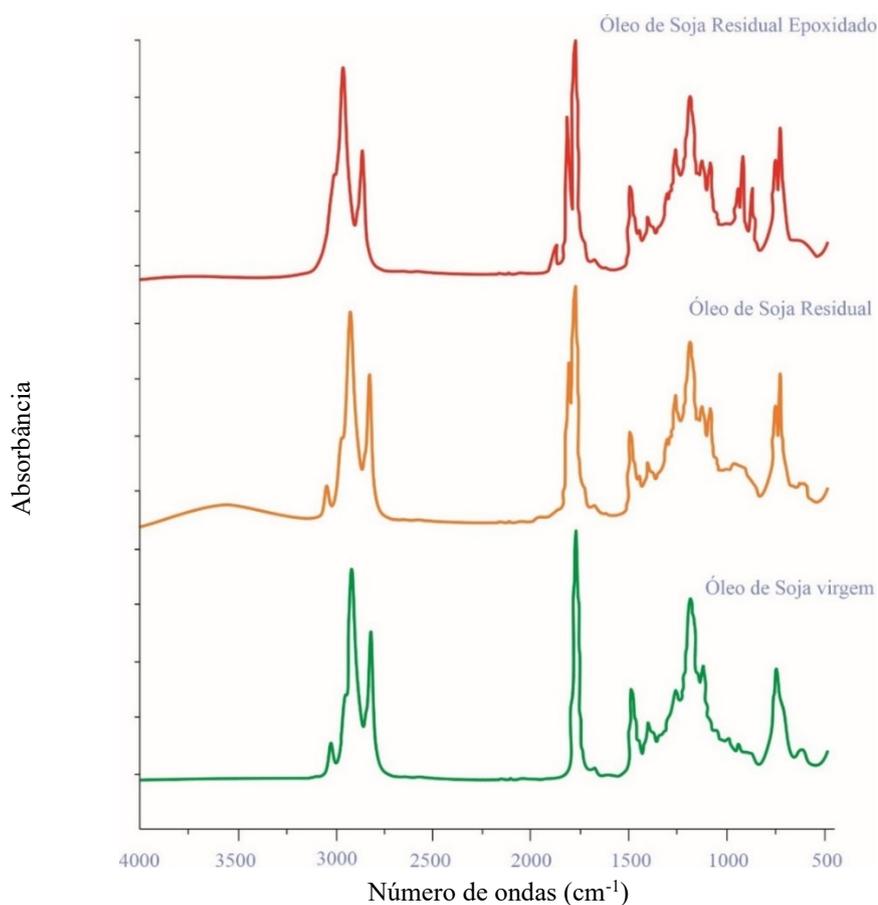


FIGURA 71 - Espectro FTIR para óleo de soja virgem, óleo de soja residual e para óleo de soja epoxidado.

A ausência de uma banda a $\sim 3470\text{ cm}^{-1}$ no espectro do óleo epoxidado indica que os anéis de grupos epóxidos não foram abertos por um eventual excesso de peróxido de hidrogênio (DOMINGUEZ-CANDELA *et al.* 2022). Um pico correspondente à vibração de alongamento do vínculo *cis*-olefinaico HC=CH é identificado em 3010 cm^{-1} . Outras bandas associadas às vibrações de duplas ligações alifáticas no óleo são observadas em 721, 806 e 833 cm^{-1} , atribuídas à combinação de deformação fora do plano e vibração de balanço em olefinas *cis*-dissubstituídas C=C; em 902 e 959 cm^{-1} , atribuído à deformação fora do plano de *trans* HC=CH; e uma banda fraca em 1657 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do *cis*-olefínico dissubstituído C=C na molécula. Picos correspondentes a vibrações de ligações duplas alifáticas são pouco observados no espectro para o óleo de resíduo epoxidado, demonstrando a conversão efetiva de ligações duplas em anéis oxirano. No óleo de soja residual epoxidado observa-se o estiramento do pico na faixa de 817 cm^{-1} correspondente à ligação C–O–O dos grupos epóxidos (TANAMATI *et al.*, 2010 e LIU *et al.*, 2021)

Os grupos funcionais com ligação dupla com oxigênio, como as carboxilas (ácido carboxílico) e as carbonilas (cetonas e ésteres) aparecem de forma expressiva na casca de café e encontram-se na banda de 1600 cm^{-1} (NANDA *et al.*, 2012). Os picos característicos de absorção desses tipos de polissacarídeos aparecem na região da impressão digital dos espectros FTIR dos CP's preparados (Figura 72). A pectina é prontamente identificada pelos picos de absorção em 827, 910, 968, 1074, 1097, 1230 e 1417 cm^{-1} . Os picos em 827, 910 e 968 cm^{-1} são atribuídos às vibrações do anel na pectina; os picos em 1074 e 1097 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento C–O e ao anel de alongamento C–C dos ramnagalacturonanos; e os picos em 1230 e 1417 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento C–O em pectinas e ao alongamento C–O–O simétrico de grupos carboxila livres de ramnagalacturonan e homogalacturonan, respectivamente (LIU *et al.*, 2021).

A presença de hemicelulose contendo manose é verificada pelos picos de absorbância em 808 cm^{-1} (vibração em anel) e em 867 cm^{-1} (curvatura C1–H). Os picos em 891, 1160-1165, 1176 e 11471 cm^{-1} são característicos da hemicelulose contendo xilose, com os picos em 891 e em 1160-1165 cm^{-1} , respectivamente atribuídos à curvatura C1–H e às vibrações de ligação glicosídica (O–C–O). As vibrações de alongamento dos anéis em galactanos são verificadas pela presença de picos de absorção em 1039 e 1074 cm^{-1} (COIMBRA *et al.*, 1999 e LIU *et al.*, 2021). A presença de celulose é verificada pelos picos de absorção em 1160-1165, 1310, 1361 e 1430 cm^{-1} . As bandas de absorvimento em 1160-1165 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de ligação glicosídica (O–C–O), as bandas mostradas em 1310 e 1430 cm^{-1} atribuídas à curva

simétrica CH₂ ou vibração de balanço CH₂, e a banda em 1361 cm⁻¹ para vibrações C–H e CH₂ dobrando em celulose (LIU *et al.*, 2021). As bandas de absorção relacionadas à matriz epóxi das pranchas estão nas faixas 1250-1126, 950-860 e 865-785 cm⁻¹. A banda a 1250 cm⁻¹ corresponde à vibração assimétrica de alongamento de anéis epóxi não redigidos e as bandas em 865-785 cm⁻¹ são atribuídas à vibração de alongamento simétrico de anéis epóxi não redigidos. Os éteres alifáticos resultantes da cura do anel epóxi são identificados por pequenos picos de 1126 cm⁻¹ e 827 cm⁻¹ atribuídos, respectivamente, ao alongamento assimétrico e simétrico das ligações C–O–C.

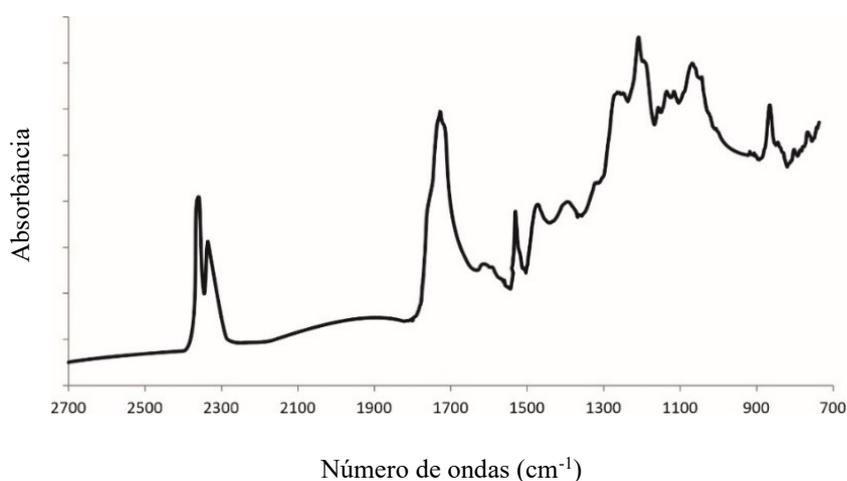


FIGURA 72 - Espectro FTIR referente à média dos espectros das amostras analisadas para a composição DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula.

Não foi observado uma modificação significativa nas bandas de absorção referentes aos grupos hidroxila O–H, anéis aromáticos em 1514 cm⁻¹ e as carbonilas a 1742 cm⁻¹ em relação aos CP's sem tratamento. Este resultado pode ser explicado por que o tratamento com NaOH demonstrou pouca influência na estrutura das fibras de casca de café.

4.5.6. Ensaio de flamabilidade

A flamabilidade dos compósitos poliméricos é determinada principalmente pela resina utilizada na matriz. Os ensaios de queima horizontal representam a velocidade de propagação da chama, ou seja, estão diretamente relacionados à reatividade do material, e, portanto, a sua taxa de decomposição e liberação de compostos combustíveis. Para este tópico, as análises das amostras ensaiadas são

qualitativamente idênticas. Deste modo, a análise é qualitativamente representativa de todas as amostras, visto que a conformação em percentuais de carga de reforço lignocelulósico é a mesma.

Nota-se retardamento de chama da matriz epóxi com a incorporação de cargas de casca de café. Um efeito de barreira física das partículas dispersas reforçado pela camada de carbono pode impedir a difusão de oxigênio na matriz subjacente e a dissipação de compostos voláteis na zona de combustão. Nestes ensaios, quanto menor o tempo de permanência da chama, maior o caráter autoextinguível (YANG *et al.* 2019,). A taxa de queima dos compósitos DGEBA – OSRE 70%/30% com partícula tratada com 10% de NaOH apresentou uma redução de $\pm 22\%$ na taxa de queima em comparação aos compósitos reforçados com partículas não tratadas, a amostra CP4-DOPa conforme observado, apresentou uma taxa de $26,6 \pm 2,1$ mm/min) frente a amostra CP3-DOP $23,2 \pm 4,1$ mm/min, por sua característica de resistência e rigidez à temperatura a amostra CP2-D apresentou os menores valores de taxa de queima com $14,8 \pm 5,6$ mm/min. Os resultados melhores da amostra com tratamento químico podem ser atribuídos ao fato de que a compatibilidade matriz/partícula melhora após o tratamento químico, o que pode restringir a entrada de voláteis reativos quentes na superfície da fibra (KATSOULIS, C. *et al.* 2012 e AKASH *et al.* 2017). Os dados médios para a taxa de queima das amostras dos compósitos são apresentados na Figura 73.

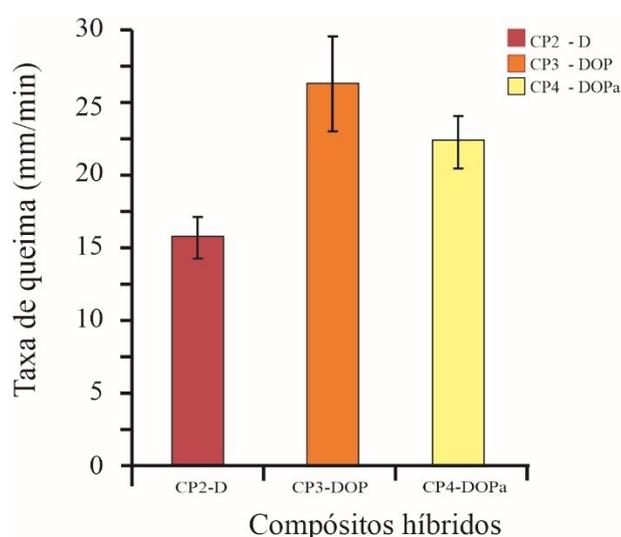


FIGURA 73- Taxa de queima (retardo a chama) dos corpos de prova: CP2 – D ; CP3 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 20) e CP4 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 20)

De acordo com Soni e Sinha (2022), à medida que a carga de fibra é acrescida a formulação do compósito, a taxa de queima também aumenta, a taxa máxima de queima foi relatada para carga de 0%. Pode ser atribuído à natureza inflamável dos materiais lignocelulósicos em que a celulose e a hemicelulose são mais inflamáveis por natureza; portanto, à medida que a carga de fibra aumenta, a natureza de inflamabilidade dos compósitos desenvolvidos também aumenta. Como a resina epóxi suporta temperaturas de 150° C com picos de 180° C a resistência às chamas foi percebida nos testes (SONI & SINHA, S. 2022).

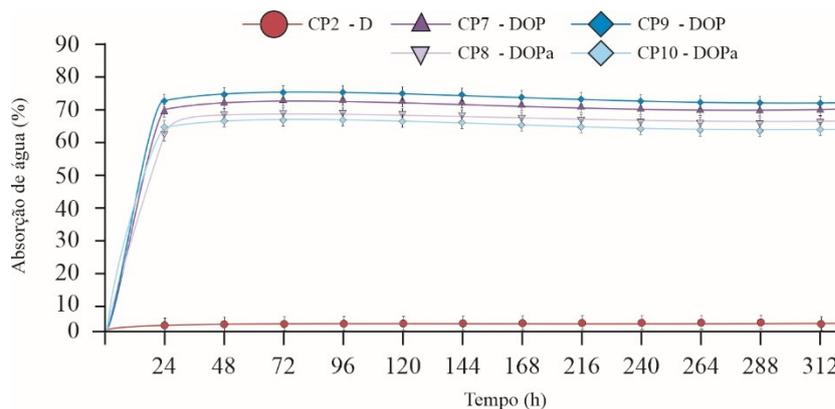
Durante a realização do ensaio não foi possível notar a formação de gotejamento da matriz epóxi, característico deste material, porém ocorreu a emissão de fumaça pertinente ao reforço de resíduo de casca de café. A taxa de queima dos compósitos avaliados, apresentaram um resultado bem menor do que as taxas máximas de queima exigidas pela legislação brasileira que é de 250 mm/min, e em outros países onde a taxa de queima para revestimento interno é de 80 mm/min.

4.5.7. Ensaio de absorção de água

Para este tópico, as análises das amostras ensaiadas são qualitativamente idênticas. Deste modo, a análise é qualitativamente representativa de todas as amostras, visto que a conformação em percentuais de carga de reforço lignocelulósico é a mesma. Retratando os resultados dos compósitos híbridos em condições de absorção de água estão apresentados na Figura 74.

Durante as primeiras 24 horas de exposição hídrica, as amostras de compósitos híbridos apresentaram elevada absorção de água que resultou no empenamento e inchaço, isso ocorreu devido as tensões geradas na matriz pelo inchamento das partículas lignocelulósicas.

De acordo com os dados apurados, percebeu-se que os materiais absorveram a água de forma mais rápida nas primeiras 24 horas, em torno de $\pm 72\%$ em relação ao peso inicial, após este estágio inicial a absorção de água tende a ser constante ao longo do tempo restante à exposição hídrica. A elevada retenção de água no início de absorção ocorre devido ao preenchimento pela água dos vazios dos materiais, e no segundo momento ocorre absorção de água mesmo após a saturação do material devido ao relaxamento das cadeias de resina epóxi (JASSO-GASTINEL, 2017).



NOTA: CP2 – D (Matriz epóxi 100%); CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42); CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42); CP9 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 65); CP10 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 65).

FIGURA 74 - Absorção de água dos corpos de prova dos compósitos híbridos.

Essa retenção de umidade acontece por que o mecanismo de absorção de água por materiais lignocelulósicos ocorre com a formação de ligações de hidrogênio entre a água e os grupos hidroxila da celulose, hemicelulose e lignina na parede celular (HUSSEINSYAH e MOSTAPHA, 2011).

A amostra CP2 – D (Matriz epóxi 100%), como esperado, absorveu menor quantidade de água que os materiais compósitos, atingindo a absorção máxima em 1,2% de sua massa. Todas as amostras apresentaram uma uniformidade na taxa de retenção de água, as amostras não tratadas apresentaram valores médios de $\pm 70,3\%$ para a CP7 - DOP e $\pm 70,6\%$ para a CP9 - DOP nas primeiras 24 horas, valores mais elevados que as amostras com tratamento das partículas que apresentaram valores médios de $\pm 68,8\%$ para a CP8 - DOPa e $\pm 67,9\%$ para a CP10 – DOPa no mesmo período.

A natureza hidrofóbica da resina, além do processo de obtenção, que propicia a menor quantidade de vazios, implica nos menores valores para a absorção de água e para o coeficiente de difusão no material (PAVAN *et al.*, 2019). Os CP's reforçados com partículas sem tratamento absorveram mais água, devido à baixa adesão entre a partícula e a resina em relação aos CP's tratados, isso pode ser resultado da alteração na estrutura morfológica dos compósitos tratados como descrito no item 4.3.3.1. Os compósitos reforçados com partículas tratadas com NaOH apresentaram comportamento hidrofóbico em sua estrutura e, esse fator, pôde resultar em um melhor desempenho quanto à absorção de água.

5 CONCLUSÕES

Neste quinto capítulo estão apresentadas as conclusões para os objetivos propostos na pesquisa. Esta pesquisa investigou a produção e caracterização de painéis compósitos constituídos de resíduos lignocelulósicos e misturas de resinas epóxi sintética e de óleo de soja residual epoxidado, um novo compósito híbrido ecologicamente correto usando resíduos de casca de café e óleo de soja residual epoxidado. Conforme os resultados apresentados e discutidos, demonstra-se que a sua produção é viável tecnicamente. As principais conclusões deste trabalho são:

- I. Os compósitos híbridos reforçados com partículas de resíduos de casca de café e misturas de resinas epóxi sintética e de óleo de soja residual epoxidado apresentaram boa processabilidade e boa consistência nas amostras investigadas, validando o processo de fabricação por molde e termo compressão;
- II. Os compósitos com partículas de resíduos de casca de café em concentração de 30% em massa apresentaram módulo de tração valores 69% menores do que a matriz DGEBA pura. Dentre as formulações do compósito híbrido, a amostra CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada *Mesh* 42) obteve valores no módulo de tração de 22,5 Mpa, que representa a maior resistência entre as amostras dos compósitos estudados.
- III. A amostra CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada *Mesh* 42) tratada com NaOH, apresentou um incremento na tensão máxima da ordem de ~60% em relação aos menores valores apurados para os demais corpos de prova, reafirmando que o tratamento das partículas resulta em melhor comportamento mecânico dos materiais.
- IV. O comportamento dos corpos de prova para todas as formulações não apresentou diferenças significantes para o modulo de deformação na ruptura. O alongamento no intervalo para o OSRE 100% curada não foi determinado porque não houve ruptura da respectiva amostra (CP1-O) no limite de extensão das aderências no equipamento de ensaio;
- V. As formulações com partículas de resíduos de casca de café tratadas e granulometria *mesh* 20 e 42, CP4 – DOPa e CP8 – DOPa respectivamente, alcançaram maiores

médias de resistência ao impacto Izod, evidenciando que as demais formulações podem apresentar possíveis problemas de dispersão do reforço e falhas na adesão interfacial entre as partículas e a matriz polimérica nos compósitos;

- VI. A análise morfológica mostrou fratura dúctil em tração de compósitos reforçados com partículas de resíduos de casca de café, evidenciando a interação entre a matriz e o resíduo no compósito híbrido;
- VII. Não foi constatado elementos de delaminação entre as camadas constituintes em nenhum dos CP's testados, o que configuraria pontos de dissipação de energia, esse comportamento foi confirmado por imagens de MEV, o que pode ter interferido no comportamento mecânico das amostras;
- VIII. A faixa de decomposição térmica do compósito se apresentou ampliada para cerca de 200 °C até 500 °C. Isso ocorreu em função da incorporação dos resíduos de casca de café que têm em sua composição classes distintas de elementos com distintas estabilidades térmicas;
- IX. Análises de termografia por infravermelho demonstraram que o tamanho das partículas pode interferir na capacidade de refletividade térmica dos compósitos, tal comportamento indica a possibilidade de aplicação dos compósitos como isolantes para conforto térmico;
- X. A taxa de queima dos compósitos DGEBA – OSRE 70%/30% com partícula tratada quimicamente com 10% de NaOH apresentou uma redução de $\pm 22\%$ na taxa de queima em comparação aos compósitos reforçados com partículas não tratadas;
- XI. A taxa de absorção de água nos compósitos com os tratamentos das partículas de resíduos de casca de café, teve sua redução intensificada em comparação com as mesmas formulações de compósitos sem tratamentos químicos.

Os compósitos híbridos elaborados, apresentaram comportamento mecânico promissor, as características estudadas demonstraram a possibilidade de aplicações na engenharia estrutural, na indústria da construção civil e de transportes. Os resultados desta pesquisa se mostram importantes para o desenvolvimento de materiais compósitos que sejam corretamente ecológicos, que, associados a redução do impacto ambiental pela utilização dos resíduos de casca de café e do óleo de soja residual como matéria-prima associada a matriz epóxi industrial, resultem em um novo produto benéfico para a sociedade como um todo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste sexto e último capítulo é apresentada sugestões para continuidade do desenvolvimento do em trabalhos futuros. Sem ter a pretensão de esgotar as diversas possibilidades é apresentado alguns exemplos:

- ✓ Investigar melhor a influência das variações do tamanho de fibras e partículas no comportamento mecânico dos materiais;
- ✓ Analisar a biodegradabilidade dos compósitos híbridos elaborados com resina epóxi;
- ✓ Averiguar a influência do uso associado (consorcio) de outras fibras lignocelulósicas em compósitos com resinas epóxi DGEBA – OSRE;
- ✓ Analisar outras técnicas de tratamento térmico nas formulações e processos de cura da matriz DGEBA – OSRE;
- ✓ Avaliar o comportamento interfacial das fases com o uso de compatibilizantes;
- ✓ Investigar a influência do processamento dos compósitos nas propriedades mecânicas e térmicas;
- ✓ Substituir a matriz DGEBA por outra biodegradável;
- ✓ Examinar processos e custos envolvidos para produção em escala industrial dos compósitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, M. M., MARTINS, J. R., SANVEZZO, P. B., MACEDO, J. V., BRANCIFORTI, M. C., Halley, P., ... & BRIENZO, M. Advantages and disadvantages of bioplastics production from starch and lignocellulosic components. *Polymers*, v. 13, n. 15, p. 2484, 2021.

ABIC - Associação Brasileira da Indústria de Café. Indicadores da Indústria de Café Exportações Importações. 2020.

ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Estatísticas mensais do complexo soja com dados atualizados até novembro de 2022. Abiove, 2022.

ABIPLAST. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. ABIPLAST: Perfil 2020 - Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico. São Paulo: ABIPLAST, 2020. 50 p.

ADAMS, T. R., LUCHINI, T. J., HUGHES, J. B., SHEWCHUK, S. M., MARTINEZ, A., & HAHN, G.. Compression Molding of Complex Thermoset Laminates. In: SAMPE America Conference Proceedings, Seattle. 2020.

AFFANDI, R. D.; RAGUNATHAN, S.; ISMAIL, H.; SAM, S. T. A study on mechanical and thermal properties of polypropylene/recycled acrylonitrile butadiene rubber/palm kernel shell composites with maleic anhydride grafted polypropylene as compatibilizer. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, v. 24, n. 1, p. 125-132, 2018.

AKASH, K. G.; GIRISHA N.S.; VENKATESHA GUPTA ,K.V.; RAO S.. A study on flammability and moisture absorption behavior of sisal/coir fiber reinforced hybrid composites. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2017. p. 012003.

AKILL, H., Omar, M. F., Mazuki, A. A. M., Safiee, S. Z. A. M., Ishak, Z. A. M., e Bakar, A. A. Kenaf fiber reinforced composites: A review. *Materials e Design*, 32(8), 4107–4121. 2011.

ALAVUDEEN, A., RAJINI, N., KARTHIKEYAN, S., THIRUCHITRAMBALAM, M., & VENKATESHWAREN, N.. Mechanical properties of banana / kenaf fiber-reinforced hybrid polyester composites : Effect of woven fabric and random orientation. *Materials and Design*, v. 66, p. 246–257, 2015.

ALEIXO, G. H., LANÇA, T., & TREVIZAM, C. J.. Óleo de soja epoxidado: uma análise do uso deste plastificante na produção de pvc em substituição aos ftalatos. *Revista Engenharia*, v. 12, n. 1, p. 144-163, 2020.

ALMAADEED, M. A. A.; PONNAMMA, D.; EL-SAMAK, A. A.. Polymers to improve the world and lifestyle: physical, mechanical, and chemical needs. In: *Polymer Science and Innovative Applications*. Elsevier, 2020. p. 1-19.

ALVES, R. C.; OLIVEIRA, A. L. C.; CARRASCO, E. V. M.a. Propriedades físicas da madeira de *Eucalyptus cloeziana* F. Muell. *Floresta e Ambiente*, v. 24, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 256. Standard Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. American Society for Testing and Materials. 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D445-03, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003, DOI: 10.1520/D0445-03.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 570 – 98, Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 635-18: Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position, 2018. 8 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-638. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM Int, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 790. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. American Society for Testing and Materials. 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2240. American Society for Testing and Materials,— Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D2395-17: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Wood and Wood-Based Materials, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM. D3878. Standard Terminology for Composite Materials. 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4442-20: Standard Test Methods for Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood- Based Materials, 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 5554-95. Standard Test for Determination of Iodine Value of Fats and Oils. American Society for Testing and Materials. 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D5630-13: Standard Test Method for Ash Content in Plastics, 2013. 5 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D792-20: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, 2020. 6 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E168-16: Standard Practices for General Techniques of Infrared Quantitative Analysis, 2016. 18 p

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 408 - 13. Standard Test Methods for Total Normal Emittance of Surfaces Using Inspection-Meter Techniques. 2019. 5 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E1131-20: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, 2020. 6 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E1252-98: Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis, 2013. 13 p.

ARMAN, N. S. N.; CHEN, R. S.; AHMAD, S.. Revisão de estudos de última geração sobre a capacidade de absorção de água de compósitos poliméricos reforçados com fibras agrícolas para construção sustentável. *Construção e Materiais de Construção*, v. 302, p. 124174, 2021.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. *Ciência e Engenharia de Materiais*. 3. ed. CENGAGE LEARNING, 2014.

ASM. *Metals Hand Book*. Vol. 21, 2001 – Composites ASM International.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 11941-03: Madeira – Determinação da densidade básica, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14810: Painéis de partículas de média densidade. Parte 2: Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 14929-17: Madeira – Determinação do teor de umidade de cavacos – Método por secagem em estufa, 2017.

AWOGBEMI, O., VON KALLON, D. V., AIGBODION, V. S., & PANDA, S. Advances in biotechnological applications of waste cooking oil. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 4, p. 100158, 2021.

BARBOSA, F. M.. Caracterização mecânica e térmica de compósitos naturais modificados com ciclodextrina e fibras vegetais utilizando como matriz uma resina termofixa DGEBA/TETA. 2014. 134 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2014.

BARCELLOS, I. O., OECHSLER, C., BUDAG, R. T., HEIN, D. W., NEIVA, E. G., & ZIMMERMANN, L. M. Polymeric composites and the environment: a study on alternative fillers for polypropylene composites in the 21st century in Brazil. *Brazilian Journal of Development*, v. 8, n. 4, p. 29399-29421, 2022.

BARONCINI, E. A.; KUMAR YADAV, S.; PALMESE, G. R.; STANZIONE III, J. F. J. J. O. A. P. S. Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents. v. 133, n. 45, 2016.

BEGUM, K., ISLAM M. Natural Fiber as a substitute to synthetic fiber in polymer composites: A review. *Res. J. Eng. Sci.*, vol. 2, no 3, p. 46–53, 2013.

BEKALO, S. A.; REINHARDT, H.. Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. *Materials and structures*, v. 43, n. 8, p. 1049-1060, 2010.

BELINI, U. L.; TOMAZELLO FILHO, M.; CHAGAS, M. P.; DIAS, C. T. S. Caracterização da estrutura anatômica, densidade básica e morfologia de cavacos da madeira de *Eucalyptus grandis* para a produção de painéis MDF. *Árvore*, v. 32, n. 4, p.707-713, 2008.

BENITES, P. K. R. M.; LOPES, A. S.; GOUVÊA, A. F. G.; SILVA, F. C.; SOUZA, C. C. B. Caracterização tecnológica da madeira de híbridos de eucalipto irrigados e fertirrigados. *Ciência Florestal*, v. 28, n. 4, p. 1716-1728, 2018.

BIAZUS, A.; HORA, A. B.; LEITE, B. G. P. Painéis de Madeira MDP e MDF-Mercado e Competitividade. *Revista da Madeira*, n. 136, 2013.

BIRON, M.. *Thermosets and Composites: Material Selection, Applications, Manufacturing, and Cost Analysis: Second Edition*. Elsevier Ltd, 2013.

BLEDZKI, A. K., e GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.

BORSOI, C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J.; ANGRIZANI, C. C. Obtenção e caracterização de compósitos utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibras de algodão da indústria têxtil como reforço. *Polímeros*, v. 21, n. 4, p. 271-279, 2011.

BORUGADDA, V. B., e VAIBHAV, V.G.. Physicochemical and Rheological Characterization of Waste Cooking Oil Epoxide and Their Blends. *Waste and Biomass Valorization*, 7(1). 2016.

BRASKEM. Relatório anual 2021. Braskem, 2021.

BROSTOW, W. S. GOODMAN, H. e WAHRMUND J. “Epoxy”, in *Handbook of Thermoset Plastics.*, 3o ed, H. Dodiuk e S. Goodman, Orgs. Else, 2014, p. 191–248.

CALEGARI, E.P.; OLIVEIRA, B. F.. Compósitos a partir de materiais de fontes renováveis como alternativa para o desenvolvimento de produtos. *Sustentabilidade em debate [recurso eletrônico]*. Brasília, DF. Vol. 7, n. 1 (jan./abr. 2016), p. 140-155, 2016.

CALLISTER, W. D. J. e RETHWISCH, D. G.. *Materials science and engineering: an introduction*, 8o ed. 2015.

CAMPANELLA, A., FAHIMIAN, M., WOOL, R. P., e RAGHAVAN, J.. Synthesis and rheology of chemically modified canola oil. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3(1). 2009.

CANEVAROLO JR, S. V. *Ciência dos Polímeros um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*. 3 ed. São Paulo 2010, Artliber Editora.

CANEVAROLO JR, S. V. *et al. Técnicas de caracterização de polímeros*. 3 ed. São Paulo 2017. Artliber Editora.

CAPRICHIO, J. C.; FOX, B.; HAMEED, N.r. Multifunctionality in epoxy resins. *Polymer Reviews*, v. 60, n. 1, p. 1-41, 2020.

CASTRO, A. M.; FRANCISQUETTI, E.; GASPARIN, A. L.. Influence of temperature and curing time on the glass transition of epoxy resin. *Scientia cum Industria*, v. 7, no. 3, p. 15-23, 2019.

CASTRO, B. D.; FOTOUHI, M.; VIEIRA, L. M. G.; FARIA, P. E.; CAMPOS RUBIO, J. C. Mechanical behaviour of a green composite from biopolymers reinforced with sisal fibres. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 29, n. 1, p. 429-440, 2021.

CAVALCANTI, D. K. K., BANEJA, M. D., NETO, J. S. S., & LIMA, R. A. A. Comparative analysis of the mechanical and thermal properties of polyester and epoxy natural fibre-reinforced hybrid composites. *Journal of Composite Materials*, v. 55, n. 12, p. 1683-1692, 2021.

CAVALCANTI, W. M., DE OLIVEIRA, L. S., MAZIERO, R., & CAMPOS RUBIO, J. C.. The Feasibility of Producing Particleboards with Waste Wood from Civil Construction and Epoxidized Waste Cooking Oils. *Fibers*, v. 10, n. 8, p. 62, 2022.

CECH, V.; PALESCH, E.; LUKES, J. The glass fiber–polymer matrix interface/interphase characterized by nanoscale imaging techniques. *Composites Science and Technology*, v. 83, p. 22-26, 2013.

CICCHELLI, P. P. M. B., DE AGUIAR ALVARENGA, C. F., ARAÚJO, F. A., ROSA, V. V. S., LEITE, B. F., & DE FREITAS CABRAL, R. Estudo da resistência mecânica e análise térmica da resina epóxi. *Revista Eletrônica TECCEN*, v. 11, n. 2, p. 32-39, 2018.

CLYNE, T. W.; HULL, D.. *An introduction to composite materials*. Cambridge university press, 2019.

COIMBRA, M.A.; BARROS, A.; RUTLEDGE, D.N.; DELGADILLO, I. FTIR spectroscopy as a tool for the analysis of olive pulp cell-wall polysaccharide extracts. *Carbohydrate Research* 1999, 317, 145–154.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de café - 200, Brasília, v. 9,p. 66. 2022. ISSN: 2318-7913. 2021.

CORSINI, M.S., JORGE. N. Estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras de mandioca palito congelada. *Ciën Tecnol Aliment*. 2006;26:27-32.

COURA, G. L. C., FREIRE, R. T. S., DOS SANTOS, J. C., DE OLIVEIRA, L. Á., SCARPA, F., & PANZERA, T. H. Tensile and flexural properties of epoxy laminates with natural papaya bast fibre cellular layers. *Composites Part C: Open Access*, v. 2, p. 100017, 2020.

CROPLIFE BRASIL. A versatilidade das fibras naturais. 2020

DA COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; DEBOSSAM, P. P. S.. Mechanical properties and morphology of polypropylene (PP) and coffee husk (CC) compositions. *Acta Scientiae et Technicae*, [S.l.], v. 4, n. 2, dez. 2016.

DA GRAÇA, C. H.; CALDAS, R. M. F.. Estimativa da quantidade de resíduos (Casca e Polpa) produzidos durante o processo de beneficiamento do café no município de Varginha – MG. *Revista Geonorte*. 8. 104-117, 2017.

DA NÓBREGA, J. V. S., DE LIMA, A. G. B., DE MONTREUIL CARMONA, C. U., & NETO, J. P. C. Estudo da absorção de água em compósitos com fibras vegetais: uma prática de gestão ambiental. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 12, n. 9, 2021.

DA SILVA, C. O., DA SILVA, F. N., EL BANNA, W. R., & DO NASCIMENTO, W. A. Use of açai lump fibers as dispersed phase in thermoplastic matrix composites: a bibliographic review. *Brazilian Journal of Development*, v. 8, n. 4, p. 28654-28679, 2022.

DE MOURA, M. F.S.F.; DE MORAIS, A. B.; DE MAGALHÃES, A. G.. *Materiais compósitos – Materiais, fabrico e comportamento mecânico*. Publindústria, Produção de comunicação Ltda. 2011.

DE PAULA, N. C. C.; SILVA, F. C.. *Café (Coffea L): matéria-prima, processamento e qualidade*. *Brazilian Journal of Food Research*, v. 10, n. 4, p. 144-165, 2019.

DEKA, H.; WANG, T.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M. Novel Biocomposites from Biobased Epoxy and Corn-Based Distillers Dried Grains (DDG). *J Polym Environ* 2015, 23, 425–436.

DI MAURO, C., MALBURET, S., GENUA, A., GRAILLOT, A., & MIJA, A.. Sustainable series of new epoxidized vegetable oil-based thermosets with chemical recycling properties. *Biomacromolecules*, v. 21, n. 9, p. 3923-3935, 2020.

DIAS, J. D. S., DOS SANTOS, D. T., BRAGA, M., ONOYAMA, M. M., MIRANDA, C. H., BARBOSA, P. F., & ROCHA, J. D.. *Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais*. Embrapa-Agroenergia. Brasília_DF, 2012.

DINU, R., BEJENARI, I., VOLF, I., & MIJA, A. Vegetable Oil-Based Resins Reinforced with Spruce Bark Powder and with Its Hydrochar Lignocellulosic Biomass. *Applied Sciences*, v. 11, n. 22, p. 10649, 2021.

DOMINGUEZ, B. C., VICENTE, C. P., FREITAS, E. D., FAKHOURI, F. M., FERREIRA, F. V., PINHEIRO, I. F., ... & HATAMI, T. *Polímeros de fontes renováveis: síntese, e aplicações na saúde e no meio ambiente*. Campinas, SP: BCCL/UNICAMP, 2020.

DOMINGUEZ-CANDELA, I.; LERMA-CANTO, A.; CARDONA, S.C.; LORA, J.; FOMBUENA, V. Physicochemical Characterization of Novel Epoxidized Vegetable Oil from Chia Seed Oil. *Materials* 2022, 15, 3250.

DURÁN, C. A., TSUKUI, A., SANTOS, F. K. F., MARTINEZ, S. T., BIZZO, H. R., & REZENDE, C. M. *Café: Aspectos Gerais e seu Aproveitamento para além da Bebida*. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p. 107-134, 2017.

ELANCHEZHIAN, C., RAMNATH, B. V., RAMAKRISHNAN, G., *et al.*, “Review on mechanical properties of natural fiber composites”, *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 1, pág. 1785-1790, 2018.

ELSHEIKH, A.H., PANCHAL, H., SHANMUGAN, S., MUTHURAMALINGAM, T., EL-KASSAS, A.M., & RAMESH, B. Recent progresses in wood-plastic composites: Pre-processing treatments, manufacturing techniques, recyclability and eco-friendly assessment. *Cleaner Engineering and Technology*, p. 100450, 2022.

EMBRAPA. Exportações brasileiras de café atingem mais de 18 milhões de sacas de 60kg de janeiro a julho de 2016. 2017.

ESPANA, J. M., SÁNCHEZ-NACHER, L., BORONAT, T., FOMBUENA, V., e BALART, R.. Properties of Biobased Epoxy Resins from Epoxidized Soybean Oil (ESBO) Cured with Maleic Anhydride (MA). *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(11), 2067–2075. 2012.

EYERER, Peter. Synthese (Herstellung, Erzeugung) von (petrobasierten) Kunststoffen. In: *Polymer Engineering 1*. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2020. p. 45-88.

FARUK O., BLEDZKI A.K., FINK H-P, SAIN M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog Polym Sci*. 2012.

FARUK, O., BLEDZKI, A. K., FINK, H. P., e SAIN, M.. Progress report on natural fiber reinforced composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(1), 9–26. 2014

FERNANDES, F.C.; KIRWAN, K.; LEHANE, D.; COLES, S.R. Epoxy resin blends and composites from waste vegetable oil. *European Polymer Journal* 2017, 89, 449-460.

FERREIRA, R. A., POTTIE, D. L., DIAS, L. H., CARDOSO FILHO, B. J., & PORTO, M. P.. A directional-spectral approach to estimate temperature of outdoor PV panels. *Solar Energy*, v. 183, p. 782-790, 2019.

FREITAS, E. S. C.; XAVIER, L. H.; GUARIEIRO, L. L. N.. Contribuição da produção de biodiesel para a economia circular utilizando dinâmica de sistemas. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, v. 8, n. 18, p. 93-106, 2021.

GAETE, A. V.; TEODORO, C. E. de S.; MARTINAZZO, A. P. Use of agro-industrial waste for cellulase production: a review. *Research, Society and Development*, [S. l.], v. 9, n. 8, p. e567985785, 2020.

GALEANO, E.. Previsão de produção da agricultura para o ano de 2021. Incaper, 2021.

GARCIA-PEREZ, M.; WANG, S.; SHEN, J., RHODES, M.; LEE, W.J.; & LI, C.Z.. Effects of Temperature on the Formation of LigninDerived Oligomers during the Fast Pyrolysis of Mallee Woody Biomass. *Energy & Fuels*, v. 22, n. 3, p. 2022-2032, 2008.

GONÇALVES, B. M. M., CAMILLO, M. D. O., OLIVEIRA, M. P., CARREIRA, L. G., MOULIN, J. C., FANTUZZI NETO, H., ... & MONTEIRO, S. NSurface Treatments of Coffee Husk Fiber Waste for Effective Incorporation into Polymer Biocomposites. *Polymers*, v. 13, n. 19, p. 3428, 2021.

GONÇALVES, D.; BORDADO, J.M.; MARQUES, A.C.; & DOS SANTOS, R. G.. Non-formaldehyde, bio-based adhesives for use in wood-based panel manufacturing industry—a review. *Polymers*, v. 13, n. 23, p. 4086, 2021.

GUNES, B., STOKES, J., DAVIS, P., CONNOLLY, C. & LAWLER, J. Pre-treatments to enhance biogas yield and quality from anaerobic digestion of whiskey distillery and brewery wastes: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019, 113, 109281.

HALAL, S.L.M. *Composição, Processamento e Qualidade do Café*. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2008.

HEMAIS, C. A. Polímeros e a indústria automobilística. *Polímeros*, v. 13, p. 107-114, 2013.

HICKS, A. L. Environmental Implications of Consumer Convenience, Coffee as a Case Study. *Journal of Industrial Ecology*, v. 22, n. 1, p. 79-91, 2017.

HIDALGO-SALAZAR, M. Á., CORREA-AGUIRRE, J. P., MONTALVO-NAVARRETE, J. M., LOPEZ-RODRIGUEZ, D. F., & ROJAS-GONZÁLEZ, A. F.. Recycled polypropylene-coffee husk and coir coconut biocomposites: morphological, mechanical, thermal and environmental studies. *Thermosoftening Plastics*, 2018.

HOSNEY, H., NADIEM, B., ASHOUR, I., MUSTAFA, I., & EL-SHIBINY, A.. Epoxidized vegetable oil and bio-based materials as PVC plasticizer. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 20, p. 46270, 2018.

HUNTSMAN CORPORATION. *Selector Guide Indd - Advanced Materials High Performance Components*. São Paulo, 2011.

HUSSEINSYAH, S. e MOSTAPHA, M.. The effect of filler content on properties of coconut shell filled polyester composites. *Malaysian Polymer Journal*, 6(1), 87–97. 2011.

JAAFAR, J., SIREGAR, J. P., TEZARA, C., HAMDAN, M. H. M., & RIHAYAT, T.. A review of important considerations in the compression molding process of short natural fiber composites. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 105, n. 7, p. 3437-3450, 2019.

JAMSHAD, H., MISHRA, R., BASRA, S., RAJPUT, A. W., HASSAN, T., PETRU, M., ... & MULLER, M.. Lignocellulosic natural fiber reinforced bisphenol F epoxy based bio-composites: characterization of mechanical electrical performance. *Journal of Natural Fibers*, v. 19, n. 9, p. 3317-3332, 2022.

JASSO-GASTINEL, C. F. Gradients in Homopolymers, Blends, and Copolymers. In: *Modification of Polymer Properties*. [s.l.]: p. 185–210Elsevier, 2017.

JIN, .F; Li, X.; PARK, S.. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 29, p. 1-11, 2015.

KABIR, M. M., WANG, H., LAU, K. T., CARDONA, F., e ARAVINTHAN, T. Mechanical properties of chemically-treated hemp fibre reinforced sandwich composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(2), 159–169. 2012.

KALIA, S., KAIYH, B. S., e KAUR, I. *Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites: green chemistry and technology*. Springer Science and Business Media. 2011.

KARAK, N.. Overview of Epoxies and Their Thermosets. In: *Sustainable Epoxy Thermosets and Nanocomposites*. American Chemical Society, 2021. p. 1-36.

KARAK, N.. *Vegetable Oil-Based Polymers*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, U.K., 2012.

KATSOULIS, C., KANDOLA, B. K., MYLER, P., & KANDARE, E.. Post-fire flexural performance of epoxy-nanocomposite matrix glass fibre composites containing conventional flame retardants. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 43, n. 8, p. 1389-1399, 2012.

KATZ, H. S.; MILEWSKI, J. V. *Handbook of Fillers for Plastics*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987. 467 p.

KELKAR, S.; SAFFRON, C.M.; CHAI, L.; BOVEE, J.; STUECKEN, T.R.; GAREDEW, M.; ... & KRIEGEL, R.M.. Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 137, p. 170-178, set. 2015.

KHAIRUDDIN, N., SIDDIQUE, M. B. M., MERAIS, M. S., HAMZAH, N. H. C., & WAHAB, D. N. A.. Nano-Cellulosic Fibers from Agricultural Wastes. *Cellulose Science and Derivatives*, v. 20201, n. 20201, p. 25, 2021.

KNUTH, F.A, GONÇALVES, M.R.F., GATTO, D.A., *et al.*, Feixes de fibras lignocelulósicas refinadas mecanicamente em compósitos cimentícios para avaliação da resistência à tração, *TECNO-LÓGICA*, v. 21, n. 2, pp. 46-50, Jul./Dez. 2017.

KOCAMAN, S.; AHMETLI, G.. Effects of various methods of chemical modification of lignocellulose hazelnut shell waste on a newly synthesized bio-based epoxy composite. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 28, n. 4, pág. 1190-1203, 2020.

KOLTZENBURG, S.; MASKOS, M.; NUYKEN, O. *Polymer Chemistry*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2017. 584 p.

KUMAR, A.; SRIVASTAVA, A.. Preparation and Mechanical Properties of Jute Fiber Reinforced Epoxy Composites. *Industrial Engineering & Management*, v. 6, p. 2169-0316.1000234, 2017.

LACERDA, K. A., SILVA, W. M. D., VILELA, J. J., SANTOS, A. A. D., LAMEIRAS, F. S., & FURTADO, C. A.. Influence of resin/hardener stoichiometric ratios on the mechanical properties of hierarchical ternary composites-epoxy resin/woven carbon fiber/carbon nanotubes. *Polímeros*, v. 24, n. 2, p. 222-227, 2014.

LAGE, F.C.; SUZUKI, A.H.; OLIVEIRA, L.S. Comparative evaluation of conventional and microwave assisted epoxidation of soybean oil with citric acid, acetic acid using homogeneous and heterogeneous catalysis. *Braz. J. Chem. Eng.* 2021, 38, 327–340.

LASCANO, D., QUILES-CARRILLO, L., TORRES-GINER, S., BORONAT, T., & MONTANES, N.. Optimization of the curing and post-curing conditions for the manufacturing of partially bio-based epoxy resins with improved toughness. *Polymers*, v. 11, n. 8, p. 1354, 2019.

LAZIM, N. H.; SAMAT, N. Effects of irradiated recycled polypropylene compatibilizer on the mechanical properties of microcrystalline cellulose reinforced recycled polypropylene composites. *Procedia Engineering*, v. 184, n. 1, p. 538-543, 2017.

LIMA, J. E. S.; DE ASSUMPÇÃO, T. A. A.. Estudos de flexibilização de resinas epóxi para utilização em compósitos. *Caleidoscópio*, v. 11, n. 1, p. 63-67, 2019.

LIMA, J. E. S.; DE ASSUMPCÃO, T. A. A.. ESTUDOS DE FLEXIBILIZAÇÃO DE RESINAS EPÓXI PARA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS. *Caleidoscópio*, v. 11, n. 1, p. 63-67, 2019.

LIU W, DRZAL LT, MOHANTY AK, MISRA M. Influence of processing methods and fiber length on physical properties of kenaf fiber reinforced soy based biocomposites. *Compos B Eng* v. 38 (3):352–359. 2007.

LIU, J., WANG, S., PENG, Y., ZHU, J., ZHAO, W., & LIU, X. Advances in sustainable thermosetting resins: From renewable feedstock to high performance and recyclability. *Progress in Polymer Science*, v. 113, p. 101353, 2021.

LIU, X.; RENARD, C.M.G.C.; BUREAU, S.; LE BOURVELLEC, C. Revisiting the contribution of ATR-FTIR spectroscopy to characterize plant cell wall polysaccharides. *Carbohydr. Polym.* 2021, 262, 117935.

LLIGADAS, G., RONDA, J. C., GALIA, M., & CADIZ, V.. Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. *Materials today*, v. 16, n. 9, p. 337-343, 2013.

LOPES, B. S.. *Polímeros reforçados por fibras vegetais uma revisão sobre esses compósitos*. Editora Edgard Blücher, 2017.

LOPEZ, D. F.; ROJAS, A. F.. Factores que influncian las propiedades mecánicas, físicas y térmicas de materiales compuestos madero plásticos. *Entre Ciencia e Ingeniería, Pereira*, v. 12, n. 23, p. 93-102, June 2018 .

LOPEZ, Y. M.; PAES, J. B.; GUSTAVE, D.; GONÇALVES, F. G.; MÉNDEZ, F. C.; NANTET, A. C. T. Production of wood-plastic composites using cedrela odorata sawdust waste and recycled thermoplastics mixture from post-consumer products - A sustainable approach for cleaner production in Cuba. *Journal of Cleaner Production*, v. 244, n. 1, p. 1-10, 2020.

LÓPEZ-BARAJAS, F., RAMOS-DEVALLE, L. F., SÁNCHEZ-VALDES, S., RAMÍREZ-VARGAS, E., MARTÍNEZ-COLUNGA, G., ESPINOZA-MARTÍNEZ, A. B. & BELTRÁN-RAMÍREZ, F. I.. Curing kinetics of diglycidyl ether of Bisphenol-A epoxy system using a tertiary amine, through the study of its rheometric characteristics. *Polymer Testing*, v. 73, p. 346-351, 2019.

LOTFI, A.; LI, H.; DAO, D.V.; PRUSTY, G. Natural fiber-reinforced composites: A review on material, manufacturing, and machinability. *J. Compos.* 2019.

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

LUO, X., YU, X., MA, Y., NAITO, K., & ZHANG, Q.. Preparation and cure kinetics of epoxy with nanodiamond modified with liquid crystalline epoxy. *Thermochimica Acta*. v. 663, p. 1-8, 2018.

MACHADO, A. H. R., PUIA, J. D., MENEZES, K. C., & MACHADO, W.. The Coffee Culture (*Coffea arabica*) in Agroforestry System. *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research*, v. 3, n. 3, p. 1357-1369, 2020.

MADALENO, E., ROSA, D. D. S., ZAWADZKI, S. F., PEDROZO, T. H., & RAMOS, L. P.. Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC. *Polímeros*, v. 19, p. 263-270, 2009.

MARINELLI, A. L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. *Polímeros*, v. 18, p. 92-99, 2008.

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

MASLINDA, AB, MAJID, MA, RIDZUAN, MJM, AFENDI, M., & GIBSON, A.G..Effect of water absorption on the mechanical properties of hybrid interwoven cellulosic-cellulosic fibre reinforced epoxy composites. *Composite Structures*, v. 167, p. 227-237, 2017.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. *Composite materials: engineering and Science*. London, Chapman and Hall, 1999.

MAZIERO, R.; SOARES, K.; ITMAN FILHO, A.; FRANCO JR., A. R.; CAMPOS RUBIO, J. C. Maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with Eucalyptus and Pinus particles. *BioResources*, v. 14, n. 2, p. 4774-4791, 2019.

MIRACLE, D. B., DONALDSON, S. L., HENRY, S. D., MOOSBRUGGER, C., Anton, G. J., Sanders, B. R., ... & Scott Jr, W. W. *ASM handbook*, Vol. 21, pp. 107-119, 8^a Editions, 2017.

MOHAMMED, A.; ABDULLAH, A. Scanning electron microscopy (SEM): A review. In: *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX*, Băile Govora, Romania. 2018. p. 7-9.

MORAIS, C. F., BELO, B. R., BEZERRA, A. C. S., LOURA, R. M., PORTO, M. P., & BESSA, S. A. L.. Thermal and mechanical analyses of colored mortars produced using Brazilian iron ore tailings. *Construction and Building Materials*, v. 268, p. 121073, 2021.

MUSTAPHA, R., RAHMAT, A. R., ABDUL MAJID, R., & MUSTAPHA, S. Vegetable oil-based epoxy resins and their composites with bio-based hardener: A short review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, v. 58, n. 12, p. 1311-1326, 2019.

NANDA, S.; MOHANTY, P.; PANT, K.K.; NAIK, S.; KOZINSKI, J.; DALAI, A.K. Characterization of North American lingo cellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. *BioEnergy Research*, New York, v. 6, n. 2, p. 663-677, 2012.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*. Editora Blucher, 2016.

NETO, S. A. R., ARAUJO, M. A. M., SOUZA, F. V. D., MATTOSO, L. H. C., e MARCONCINI, J. M. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Industrial Crops and Products*, 43(1), 529–537. 2013.

PASCAULT, J.-P.; SAUTEREAU, H.; VERDU, J. e WILLIAMNS, R. J. J.. “Thermosetting Polymers”, in Thermosetting Polymers, in Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing, E. Saldívar-Guerra e E. Vivaldo-Lima, Orgs. John Wiley & Sons, Inc., 2013, p. 478.

PAVAN, A.; DAYANANDA, P.; VIJAYA, K. M.; HEGDE, S.; HOSAGADE, P. N. Influence of seawater absorption on vibrational and tensile characteristics of quasi-isotropic glass/epoxy composites. *Journal of Materials Research and Technology*, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 1427–1433, 2019.

PAWAR, M. J.; PATNAIK, A.; NAGAR, R. Investigation on mechanical and thermo-mechanical properties of granite powder filled treated jute fiber reinforced epoxy composite. *Polymer Composites*, v. 38, n. 4, p. 736-748, 2017.

PENJUMRAS, P., RAHMAN, R. A., TALIB, R. A., e ABDAN, K.. Mechanical Properties and Water Absorption Behaviour of Durian Rind Cellulose Reinforced Poly (lactic acid) Biocomposites. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*, 5(5), 343–349. 2015.

PEREIRA, W. A., CERON, I., SILVA, M. S., FREITAS, M. P. C. D., SILVA, E. R. D., & COSTA, F. M. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos reforçados com fibra da folha do buriti. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 26, 2021.

PIFFER, V. S.; SOARES, K.; GALDINO, A. G. S. Evaluation of mechanical and thermal properties of PP/iron ore tailing composites. *Composites Part B: Engineering*, v. 221, n. 1, 109001, 2021.

PIRES, E. N., MERLINI, C., AL-QURESHI, H. A., SALMÓRIA, G. V., & BARRA, G. M.. Efeito do tratamento alcalino de fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. *Polímeros*, v. 22, p. 339-344, 2012.

PIZZI A., PAPADOPOULOS A.N., POLICARDI F.. Wood composites and their polymer binders *Polymers*, 12, p. 1115, 2020.

POSADA, J. C.; MONTES-FLOREZ, E.. Revisión: materiales poliméricos biodegradables y su aplicación en diferentes sectores industriales. *Informador Técnico*, v. 86, n. 1, p. 94-110, 2022.

PRITHIVIRAJAN, R., JAYABAL, S., e BHARATHIRAJA, G.. Bio-based composites from waste agricultural residues: mechanical and morphological properties. *Cellul Chem Technol*, 49(1), 65–68. 2015.

QUIRINO, W. F.; VALE, A. T.; ANDRADE, A. P. A.; ABREU, V. L. S.; AZEVEDO, A. C. S. Poder calorífico da madeira e de resíduos lignocelulósicos. *Biomassa & Energia*, Brasília, v. 1, n.2, p.173-182, 2004.

RAJAK, D. K., PAGAR, D. D., KUMAR, R., & PRUNCU, C. I. Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 6, p. 6354-6374, 2019.

RAJAK, D. K.; PAGAR, D.; MENEZES, P.; LINUL, E. Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications. *Polymers*. 2019, 11, 1667.

RAMU, S., SENTHILKUMAR, N., RAJENDRAN, S., DEEPANRAJ, B., & ABDETA, D. B.. Physical and Mechanical Characterization of Bamboo Fiber/Groundnut Shell/Copper Particle/MWCNT-Filled Epoxy Hybrid Polymer Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, v. 2022, 2022.

RAVVE, A. Principles of Polymer chemistry. 3 ed. London: Springer Science + Business media LCC, 2012. 801 p.

REVISTA CAFEICULTURA, A História da Plantação de Café no Ceará. 2009.

REVOL. B.P., THOMASSEY, M., RUCH, F., et al., “Single fibre model composite: Interfacial shear strength measurements between reactive polyamide-6 and cellulosic or glass fibres by microdroplet pullout test”, *Composites Science and Technology*, v. 148, pp. 9-19, Aug. 2017.

RODRÍGUES, B. S.; GARCIA, R.M.; LEÃO, R. M., AMICO S. C.; LUZ, S. M. Hemicellulose Removal in Curaua (*Ananas erectifolius*) Fibers for Polyester Composites. *Nova Scientia*, v. 10, n. 21, p. 154-172, 2018.

RODRIGUEZ, F., COHEN, F., OBER, C.K., & ARCHER, L.. Principles of Polymer Systems (5th ed.), 2003.

SAHA, P., CHOWDHURY, S., ROY, D., et al., “A brief review on the chemical modifications of lignocellulosic fibers for durable engineering composites”, *Polymer Bulletin*, v. 73, issue 2, pp. 587–620, Feb. 2016.

SAITHAI, P., LECOMTE, J., DUBREUCQ, E., & TANRATTANAKUL, V.. Effects of different epoxidation methods of soybean oil on the characteristics of acrylated epoxidized soybean oil-co-poly (methyl methacrylate) copolymer. *Express Polymer Letters*, v. 7, n. 11, p. 910-924, 2013.

SAMPER, M. D., FERRI, J. M., CARBONELL-VERDU, A., BALART, R., & FENOLLAR, O.. Thermal and mechanical characterization of epoxy resins (ELO and ESO) cured with anhydrides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 89, n. 8, p. 1521-1528, 2012.

SANJAY, M. R., MADHU, P., JAWAID, M., SENTHAMARA KANNAN, P., SENTHIL, S., & PRADEEP, S., “Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review”, *Journal of Cleaner Production*, v. 172, pp. 566–581, Jan. 2018.

SANTOS, F. A., QUEIRÓZ, J. H., COLODETTE, J. ., FERNANDES, S. A., e GUIMÃRES, V. M. Potencial da palha de cana de açúcar para produção de etanol. *Quimica Nova*, 35(5), 1004–1010. 2012.

SANTOS, Z. I. G.. Tecnologia dos materiais não metálicos: classificação, estrutura, propriedades, processos de fabricação e aplicações. São Paulo: Érica, 2014.

SARIKAYA, E., ÇALLIOĞLU, H., & DEMIREL, H. Production of epoxy composites reinforced by different natural fibers and their mechanical properties. *Composites Part B: Engineering*, v. 167, p. 461-466, 2019.

SATHISH, T., JAGADEESH, P., RANGAPPA, S. M., & SIENGCHIN, S. Studies on mechanical and thermal properties of cellulosic fiber fillers reinforced epoxy composites. *Polymer Composites*, 2022.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F.. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 38, n. 7, p. 1694-1709, 2007.

SAXENA, M., PAPPU, A., SHARMA, A., HAQUE, R., & WANKHEDE, S. Composite materials from natural resources: recent trends and future potentials. *Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials*. IntechOpen, 2011.

SHAGAL, M. H., BARMINAS, J. T., ALIYU, B. A., e OSEMEAHON, S. A.. Epoxidation of *Ximenia americana* seed oil. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, 4(4). 2013.

SHAHZAD, A. Hemp fiber and its composites. A Review. *Journal of Composite Materials*, 46(8), 973–986. 2012.

SHELLEY, M. Y. “Epoxy Resins”, *Polymer Data Handbook*, New York: Oxford University Press, pp. 90-96, 1999.

SILVA, A. A.; RONCHI, C. P.; ZAMBOLIM, L.. *Produção integrada de café*. Viçosa: UFV, 2003.

SILVA, I. D. S., BARROS, J. J. P., ALBUQUERQUE, A., JAQUES, N. G., FOOK, M.V. L., & WELLEN, R. M. R. Insights into the curing kinetics of epoxy/PLA: Implications of the networking structure. *EXPRESS Polymer Letters*, v. 14, n. 12, 2020.

SILVA, V.U.; NASCIMENTO, M.F.; OLIVEIRA, P.R.; PANZERA, T.H.; REZENDE, M.O.; SILVA, D.A.L.; AQUINO, V.B.M.; LAHR, F.A.R.; CHRISTOFORO, A.L. Circular vs. linear economy of building materials: A case study for particleboards made of recycled wood and biopolymer vs. conventional particleboards. *Constr. Build. Mater.* 2021, 285, 122906.

SONI, P., & SINHA, S.. Synergistic effect of alkali and silane treatment on mechanical, flammability, and thermal degradation of hemp fiber/epoxy composite. *Polymer Composites*, 43(9). 2022.

SOTENKO, M. V, COLES, S. R., MCEWEN, I., DE CAMPOS, R., BARKER, G. C., e KIRWAN, K.. Biodegradation as natural fibre pre-treatment in composite manufacturing. *Green Materials*, 4(1), 8–17. 2016.

SOUSA, G. C. M., DE OLIVEIRA PINTO, C., DA SILVA OLIVEIRA, D. C., DE JESUS, L. K., SANTOS, M. S. Q., & FERREIRA, P. G.. Aplicações do óleo residual de fritura visando à mitigação de impactos ambientais: uma revisão integrativa. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, v. 8, n. 20, p. 1441-1457, 2021.

SPADA, J. C.; SEIBERT, S. F.; MACHADO, C. M.. Propriedades térmicas de compósitos à base de amido e casca de arroz. In: *Congresso Brasileiro de Polímeros (15.: 2019: Bento Gonçalves, RS)*. [Anais][recurso eletrônico]. São Paulo: ABPol, 2019.

STROUB, N. G. F.. Mapeamento das oportunidades de valorização dos resíduos da produção do café brasileiro destinados à indústria de cosméticos. 2021.

SU, Wei-Fang. Principles of Polymer Design and Synthesis. Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. 306 p.

SUKANTO, H., RAHARJO, W. W., ARIAWAN, D., TRIYONO, J., & KAAVESINA, M.. Epoxy resins thermosetting for mechanical engineering. *Open Engineering*, vol. 11, 1, 2021, págs. 797-814.

TANAMATI, A. A. C., GODOY, H. T., COTTICA, S. M., OLIVEIRA, C. C., SOUZA, N. E., e VISENTAINER, J. V.. Physicochemical parameters and quantification of cis-trans fatty acid in soybean oil and cassava french fries during discontinued frying. *Acta Scientiarum-Technology*, 32(4), 427–434. 2010.

TARAZONA, E.R.T.; OLIVEIRA, L.S.; RUBIO, J.C.; FRANÇA, A.S. Preparation, preliminary characterization and mechanical properties of epoxy composites reinforced with spent coffee grounds. *Proceedings of the 8th International Conference on Mechanical and Aerospace Engineering (ICMAE)*, Prague, Czech Republic. 2017.

TRINDADE, W. G., HOAREAU, W., MEGIATTO, J. D., RAZERA, I. A. T., CASTELLAN, A., & Frollini, E.. Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface-grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers: properties of fibers and composites. *Biomacromolecules*, v. 6, n. 5, p. 2485-2496, 2005.

TYMRAK, B.M.; KREIGER, M.; PEARCE, J.M.. Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions. *Materials & Design*. 2014. [s.l.], Elsevier BV. v. 58, p. 242-246.

VALE, A. T.; GENTIL, L. V.; GONÇALEZ, J. C.; COSTA, A. F. Caracterização energética e rendimento da carbonização de resíduos de grãos de café (*coffea arabica*, l) e de madeira (*cedrelinga catenaeformis*), *duke, Cerne*. Lavras, v. 13, n. 4, p. 416-420, 2017.

VASCO, J.Z. Procesamiento de frutos de café por vía húmeda y generación de subproductos. In: *INTERNATIONAL SEMINAR ON BIOTECHNOLOGY IN THE COFFEE AGROINDUSTRY*, 3, Londrina, 2000. *Proceedings*. Londrina, PR: UFPR, IAPAR, IRD, p.345-355. 2000.

VERTCHENKO, L.; VERTCHENKO, L., Determinação da viscosidade por meio da velocidade terminal: uso da força de arrasto com termo quadrático na velocidade, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 39, nº 4, 2017.

VIDAL, A. C. F., & HORA, A. B. D.. Panorama de mercado: painéis de madeira. *BNDES Setorial* 40, p. 323-384. 2014.

YANG, H., DENG, R., JIN, J., WU, Y., JIANG, X., & SHI, J.. Hydrolytic performances of different organic compounds in different lignocellulosic biomass during anaerobic digestion. *Environmental Engineering Research*, v. 27, n. 4, 2022.

YANG, H.; GUAN, Y.; YE, L.; WANG, S.; LI, S.; WEN, X.; CHEN, X.; MIJOWSKA, E.; TANG, T. Synergistic effect of nanoscale carbon black and ammonium polyphosphate on

improving thermal stability and flame retardancy of polypropylene: A reactive network for strengthening carbon layer. *Composites Part B*, v. 174, n. 1, 107038, 2019.

YANGA, Y., BOOMA, R., IRIONB, B., HEERDENB, D., KUIPERC, P., e WITA, H.. Process Intensification. *Chemical Engineering and Processing*, 51, 53–68. 2012.

ZAABA, N. F.; ISMAIL, H. Effects of natural weathering on the degradation of alkaline-treated peanut shell filled recycled polypropylene composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, v. 25, n. 1, p. 26-34, 2019.

ZHENG, T., XI, H., WANG, Z., ZHANG, X., WANG, Y., QIAO, Y., & WANG, X.. The curing kinetics and mechanical properties of epoxy resin composites reinforced by PEEK microparticles. *Polymer Testing*, v. 91, p. 106781, 2020.

ZUCATTO, L. C.; WELLE, I.; SILVA, T. N. Cadeia reversa do óleo de cozinha: coordenação, estrutura e aspectos relacionais. *RAE – Revista de administração de Empresas | FGV-EAESP*, 2012.

APÊNDICES

A estatística descritiva dos resultados médios para as propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos compósitos híbridos foram ordenados no Apêndice A ao G para maior visualização dos valores obtidos em ensaios.

APÊNDICE A – DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE DO ÓLEO DE SOJA

Os valores de viscosidade dinâmica, densidade e viscosidade cinemática das amostras de óleo estão sumarizados na TAB. A.1.

TABELA A.1.

Valores de viscosidade dinâmica, densidade e viscosidade cinemática para
Óleo de soja virgem, óleo residual e óleo residual epoxidado

Dados	Óleo de soja virgem		Óleo de soja residual		Óleo de soja residual epoxidado	
	P (kg/m³)	930		915		370
Viscosidade/RPM	30 RPM	60 RPM	30 RPM	60 RPM	30 RPM	60 RPM
Viscosidade Dinamica (Cp)	59,2	60,3	50,0	50,8	302,7	297,9
Viscosidade cinemática (mm²/s)	63,5	64,3	54,6	55,4	342,4	347,8

APÊNDICE B – GRANULOMETRIA DAS PARTÍCULAS DE CASCA DE CAFÉ

O resultado dos ensaios granulométricos está sumarizado na TAB. A.2.

TABELA A.2.

Valores médios referente à análise granulometria das partículas de casca de café.

Peneira	Medida	M1 = 300g		M2 = 300g		Médias = 300g	
		<i>Retida</i>	<i>% Retida</i>	<i>Retida</i>	<i>% Retida</i>	<i>Retida</i>	<i>% Retida</i>
<i>Mesh</i>	<i>#(μm)</i>						
20	841-500	24,75	8,25%	30,45	10,15%	27,60	9,20%
35	500-355	16,8	5,60%	18,96	6,32%	17,88	5,96%
42	355-212	210,60	70,20%	200,04	66,68%	205,32	68,44
65	212-149	39,00	13,00%	40,50	13,50%	39,75	13,25
100	<149	8,85	2,95%	10,5	3,35%	9,45	3,15
Total			100%		100%		100%
Diâmetro máximo característico						355 μm	
Módulo de finura						286 μm	

APÊNDICE C – DENSIDADE DAS AMOSTRAS

Na TAB. A.3 é apresentada a densidade das amostras de materiais processados utilizados para estudo.

TABELA A.3.

Densidade média e desvio padrão das amostras

AMOSTRAS	Densidade (g/cm ³)	Desvio padrão (g/cm ³)
CC – Casca de café	1,25	0,002
CP1 - O	1,40	0,001
CP2 - D	0,95	0,002
CP3 - DOP	1,12	0,002
CP4 - DOPa	1,10	0,004
CP5 - DOP	1,11	0,002
CP6 - DOPa	1,09	0,002
CP7 - DOP	1,35	0,002
CP8 - DOPa	1,32	0,002
CP9 - DOP	1,28	0,002
CP10 - DOPa	1,27	0,001
CP11 - DOP	1,48	0,002
CP12 - DOPa	1,43	0,001

APÊNDICE D – PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS AMOSTRAS SOB TRAÇÃO

Os valores obtidos nos ensaios de tração para diferentes corpos de prova dos compósitos estão sumarizados na TAB. A.4.

TABELA A.4.

Média e desvio padrão da tensão máxima (σ tração), deformação na ruptura (ϵ tração) e módulo de elasticidade em tração (E tração) para amostras dos compósitos

AMOSTRAS	PROPRIEDADES MECÂNICAS								
	σ tração (MPa)	Desvio padrão (MPa)	ϵ tração (%)	Desvio padrão (%)	Etração (GPa)	Desvio padrão (GPa)	Tensão na Ruptura (Mpa)	Desvio padrão (MPa)	Deformação final (%)
CP1 - O	1,47	0,20	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
CP2 - D	32,02	6,33	1,61	2,1	2,74	0,17	31,35	5,96	3,04
CP3 - DOP	13,74	2,44	0,79	0,01	2,35	0,40	13,85	6,00	2,98
CP4 - DOPa	16,52	2,03	0,65	0,10	2,82	0,10	16,62	5,10	3,57
CP5 - DOP	13,59	2,84	0,62	0,01	2,34	0,30	13,50	2,82	3,00
CP6 - DOPa	15,95	2,42	0,52	0,20	2,70	0,20	15,79	2,41	3,51
CP7 - DOP	15,41	4,37	0,46	0,25	2,01	0,10	15,32	4,33	3,03
CP8 - DOPa	22,32	3,03	0,39	0,30	2,68	0,20	22,06	3,01	4,30
CP9 - DOP	13,52	4,46	0,39	0,20	1,82	0,15	13,41	3,67	2,99
CP10 - DOPa	21,36	2,7	0,24	0,20	1,89	0,30	21,05	2,33	4,69
CP11 - DOP	5,96	1,73	0,34	0,25	1,21	0,22	4,41	3,67	3,18
CP12 - DOPa	6,97	1,47	0,29	0,21	1,85	0,12	5,15	3,13	3,72

NR – Não rompeu

APÊNDICE E – RESISTÊNCIA AO IMPACTO DAS AMOSTRAS

Os valores obtidos nos ensaios de impacto Izod, demonstrando o comportamento cinético ao impacto para os compósitos estão sumarizados na TAB. A.5.

TABELA A.5.

Média e desvio padrão da resistência ao impacto para amostras dos compósitos em relação ao tipo de enchimento de reforço

AMOSTRAS	Energia absorvida (kJ/m)	Desvio padrão (kJ/m)
CP1 - O	NR	NR
CP2 - D	57,25	2,17
CP3 - DOP	38,75	1,80
CP4 - DOPa	42,78	1,21
CP5 - DOP	25,81	1,35
CP6 - DOPa	31,73	2,57
CP7 - DOP	32,27	1,89
CP8 - DOPa	40,53	2,49
CP9 - DOP	20,14	1,17
CP10 - DOPa	26,30	2,64
CP11 - DOP	35,27	2,79
CP12 - DOPa	37,15	0,47

NR – Não rompeu

APÊNDICE F – TESTE DE DUREZA SHORE D DAS AMOSTRAS

Os valores obtidos nos ensaios de dureza Shore D para os compósitos estão sumarizados na TAB. A.6.

TABELA A.6.

Média e desvio padrão da dureza das amostras

AMOSTRAS	Dureza Shore D	Desvio padrão
CP1 - O	49,3	1,3
CP2 - D	71,8	1,5
CP3 - DOP	62,7	1,2
CP4 - DOPa	64,6	1,5
CP5 - DOP	58,3	1,3
CP6 - DOPa	61,5	1,3
CP7 - DOP	61,8	1,2
CP8 - DOPa	63,4	1,4
CP9 - DOP	57,4	1,5
CP10 - DOPa	59,1	1,1
CP11 - DOP	63,6	1,2
CP12 - DOPa	65,4	1,3

APÊNDICE G – TAXA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS AMOSTRAS

Os valores obtidos nos ensaios de absorção de água para os compósitos imersos por 312 horas, respectivamente, estão sumarizados na TAB. A.7.

TABELA A.7.

Média e desvio padrão da absorção de água das amostras

AMOSTRAS	Absorção de água 0-24h (%)	Absorção de água 0-312h (%)	Desvio padrão (%)
CP2 - D	0,02	1,2%	0,50
CP7 - DOP	70,3	72,8%	0,39
CP8 - DOPa	68,8	74,5%	0,39
CP9 - DOP	70,6	72,0%	0,35
CP10 - DOPa	67,9	72,1%	0,35

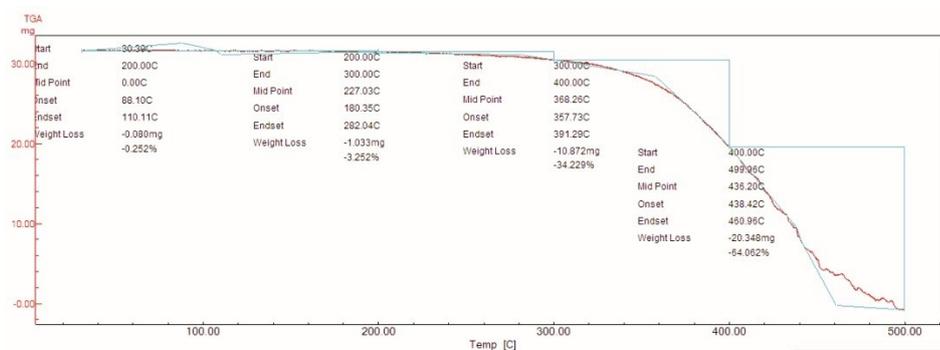
NOTA: CP2 – D (Matriz epóxi 100%); CP7 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 42); CP8 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 42); CP9 – DOP (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula Mesh 65); CP10 – DOPa (DGEBA – OSRE 70%/30% Partícula tratada Mesh 65).

APÊNDICE H – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS TGA

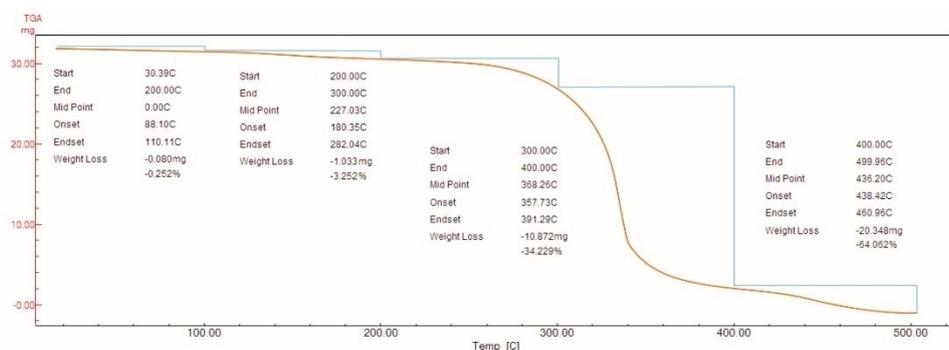
Na FIG. A.1 estão representadas as curvas TGA para a amostra referência e, individualmente, para cada compósito formulado respectivamente.

FIGURA A.1.

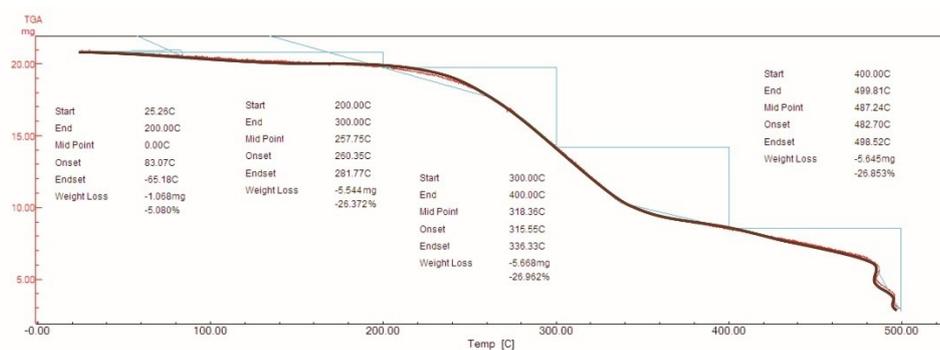
Curvas TGA para a matriz DGEBA(a), óleo de soja epoxidado (b) e os compósitos híbridos (c)



a)



b)



c)

APÊNDICE I – PROJETO MATRIZ METÁLICA

Na FIG. A.2 é representadas o projeto em visão explodida da matriz metálica para conformação dos painéis formulados com os compósitos híbridos.

FIGURA A.2

Projeto da matriz metálica para conformação dos compósitos híbridos

