

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

EDNA ROCIO TRIANA TARAZONA

**APROVEITAMENTO DA FIBRA DE BORRA DE CAFÉ COMO
MATERIAL DE REFORÇO EM COMPÓSITOS COM MATRIZ DE
RESINA EPÓXI PREPARADA A PARTIR DE ÓLEO DE COZINHA
USADO**

BELO HORIZONTE

2017

EDNA ROCIO TRIANA TARAZONA

**APROVEITAMENTO DA FIBRA DE BORRA DE CAFÉ COMO
MATERIAL DE REFORÇO EM COMPÓSITOS COM MATRIZ DE
RESINA EPÓXI PREPARADA A PARTIR DE ÓLEO DE COZINHA
USADO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Energia e sustentabilidade

Orientadora: Dra. Adriana Silva França

Universidade Federal de Minas Gerais

BELO HORIZONTE
2017

T178a	<p>Tarazona, Edna Rocio Triana. Aproveitamento da fibra de borra de café como material de reforço em compósitos com matriz de resina epóxi preparada a partir de óleo de cozinha usado [manuscrito] / Edna Rocio Triana Tarazona. - 2017. 120 f., enc.: il.</p> <p>Orientadora: Adriana Silva França.</p> <p>Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexos: f. 115-120</p> <p>Inclui bibliografia.</p> <p>1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Anidrido maleico - Teses. 3. Borra de café - Teses. 4. Compósitos poliméricos - Teses. 5. Óleo de cozinha - Teses. 6. Resinas epóxi - Teses. I. França, Adriana Silva. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p>CDU: 621(043)</p>
-------	--



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

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: +55 31 3409.5145
E-mail: cpgmec@demec.ufmg.br

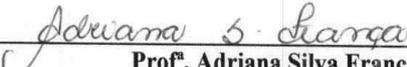
**"APROVEITAMENTO DA FIBRA DE BORRA DE CAFÉ COMO
MATERIAL DE REFORÇO EM COMPÓSITOS COM MATRIZ DE
RESINA EPÓXI PREPARADA A PARTIR DE ÓLEO DE COZINHA
USADO"**

EDNA ROCIO TRIANA TARAZONA

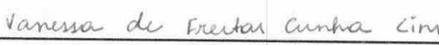
Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "**Mestre em Engenharia Mecânica**", na área de concentração de "**Energia e Sustentabilidade**".

Dissertação aprovada no dia 28 de abril de 2017.

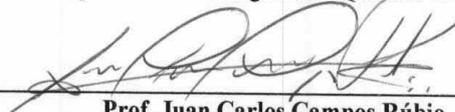
Por:



Prof. Adriana Silva França
Orientadora - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG



Prof. Vanessa de Freitas Cunha Lins
Departamento de Engenharia Química/UFMG



Prof. Juan Carlos Campos Rúbio
Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Romulo Alberto Triana Vargas e Rosa Nery Tarazona Fuentes,
pelo amor e carinho incondicionais, incentivo, educação e exemplo de vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por sempre me fazer acreditar que é possível.

Agradeço a minha família, em especialmente a meus pais e meu irmão, por tudo o amor e o apoio, obrigada por acreditar em mim e por que me fazem querer ser melhor a cada dia.

Agradeço a minha orientadora Adriana pela oportunidade, por sua paciência e seu suporte profissional. Agradeço ao professor Leandro pelo apoio e transmissão de conhecimentos durante o projeto.

Agradeço ao professor Juan e ao Luciano Machado por todo o tempo e conhecimento dado e pela ajuda na realização dos ensaios de tração no Centro de Inovação e Tecnologia em Compósitos (CITEC) da Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ).

Agradeço a Professora Maria Irene Yoshida, pela ajuda com as análises térmicas.

Um enorme agradecimento ao Oscar, o Carlos e a Giselle por toda ajuda e as ideias durante meu trabalho, muito obrigada, vocês foram providenciais para a conclusão do meu trabalho.

Aos meus amigos e colegas do laboratório pelo agradável convívio dentro e fora do ambiente de trabalho. Agradeço em especial a Andreia, a Dani e o Fernando, por tudo.

A meus amigos Colombianos, especialmente a Juan Camilo, Maria Victoria, Diego Camilo, Jaime Arturo, Juan José e Karina.

RESUMO

A utilização de materiais de fonte natural para a produção de biocompósitos tem despertado grande interesse em indústrias e pesquisadores devido seu baixo custo, abundância e por serem renováveis e biodegradáveis. Neste trabalho foi produzida uma matriz epoxídica a partir de óleo de soja residual. A matriz epoxídica produzida foi caracterizada por meio da determinação do índice de iodo, oxigênio oxirano, viscosidade e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. Esta matriz foi posteriormente utilizada na preparação de compósitos reforçados com fibra de borra de café realizando-se um processo de polimerização com o anidrido maleico como agente de cura sem a presença de um acelerador. A borra de café foi tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio alcalino com o objetivo de diminuir a hidrofobicidade da mesma, e aumentar interação interfacial dos compósitos poliméricos. O reforço foi caracterizado quanto a sua composição no Infravermelho por Transformada de Fourier e análise termogravimétrica. Nos compósitos produzidos, foram avaliados os efeitos do tempo de pós-cura de 5 e 8 h, a proporção molar do anidrido maleico 1:1 e 1:1,2 e a fração mássica da borra de café 0%, 20% e 35% sob esforços de tração, módulo de elasticidade, análise de termogravimetria e quanto aos parâmetros físicos de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água. Os resultados obtidos indicaram que foi possível produzir uma matriz epoxídica a partir do óleo de soja residual e utilizá-la como material polimérico na produção de biocompósitos reforçados com borra de café. Os compósitos fabricados com uma proporção molar de anidrido maleico 1:1,2, tempo de pós-cura 8h e fração mássica de 35% foram os que apresentaram melhores propriedades mecânicas de resistência a tração e modulo de elasticidade. A adição de uma quantidade maior de anidrido maleico e tempo de pós-cura maior reduziram os valores de absorção de água e porosidade dos compósitos.

Palavras-chave: Anidrido maleico, Biocompósitos, Borra de café, Matriz epóxi, Óleo de soja residual.

ABSTRACT

The use of natural source materials for the production of biocomposites lead to great interest in industries and researchers due to their low cost, abundance and the fact that they are renewable and biodegradable. In this work, an epoxy matrix was produced from residual soybean oil via peracid formed *in situ* by heterogeneous catalysis. The produced epoxy matrix was characterized by the determination of the iodine value, oxirane oxygen, viscosity and also by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). This matrix was subsequently used in the preparation of composites reinforced with spent coffee ground fiber, and a polymerization process was performed with the maleic anhydride as the curing agent without the presence of an accelerator. The spent coffee ground was chemically treated with alkaline hydrogen peroxide in order to decrease the hydrophilicity of the same, and increase interfacial interaction of polymeric composites. The reinforcement was characterized for its infrared composition by Fourier Transform and thermogravimetric analysis. In the composites produced the effects of post-curing time of 5h and 8h, the molar ratio of maleic anhydride 1:1 and 1:1.2 and the mass fraction of the coffee grounds 0%, 20% and 35% were compared by tensile strength, elastic modulus, thermogravimetric analysis, and by physical parameters of bulk density, apparent porosity and water absorption. The results obtained indicated that it was possible to produce an epoxy matrix from the residual soybean oil and to use it as polymeric material in the production of biocomposites reinforced with treated spent coffee ground. The composites made with a mole ratio of maleic anhydride 1: 1,2, post-curing time 8h and mass fraction of 35% were those that presented better mechanical properties of tensile strength and elastic modulus. The addition of a larger quantity of maleic anhydride and longer post-curing time reduced the water absorption and porosity values of the composites.

Key-words: Maleic anhydride, Biocomposites, Coffee grounds, Epoxy matrix, Residual soybean oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fases de um material compósito	20
Figura 2- Classificação dos materiais compósitos	21
Figura 3- Classificação dos materiais compósitos quanto à matriz	22
Figura 4- Fórmula geral do anel epóxi	24
Figura 5- Estrutura química da molécula DGEBA.	25
Figura 6- Epoxidação in situ do óleo de soja.....	27
Figura 7- Molécula de celulose	31
Figura 8- Estrutura da hemicelulose	32
Figura 9- Estrutura da lignina	32
Figura 10- Sistema utilizado para a reação de epoxidação.....	40
Figura 11- Fatores e níveis experimentais.	46
Figura 12- Desenho de moldes de alumínio utilizados para a produção dos compósitos.	47
Figura 13- a) matriz epóxi a partir de óleo residual de soja, b) anidrido maleico fundido em chapa aquecedora a 60°C, c) mistura do óleo residual com o anidrido maleico na temperatura de 60°C, d) preenchimento da mistura no molde de alumínio, e) cura e pós-cura em estufa convectiva, f) e g) corpos de prova do epóxi puro.	49
Figura 14- Mecanismo de reação óleo de soja residual epoxidado com anidrido maleico.....	50
Figura 15- a) Resina epóxi a partir de óleo residual de soja, b) borra de café tratada e peneirada 200 mesh, c) adição da borra de café na resina epóxi, d) mistura da borra de café tratada com a resina epóxi e submetidos a banho ultrassom e) anidrido maleico fundido na chapa aquecedora a 60°C, f) mistura da borra de café, resina epóxi e anidrido maleico a 60°C, g) preenchimento da mistura no molde de alumínio, h) cura e pós-cura em estufa convectiva, i) e J) corpos de prova de compósitos reforçados.	52
Figura 16- Máquina Universal de ensaios da Shimadzu, modelo AG-X Plus.....	56
Figura 17- Espectro comparativos obtido em Infravermelho para o óleo de soja residual e para o óleo de soja residual epoxidado.....	60
Figura 18- Espectro FTIR da borra de café sem tratamento (BCST) e da borra de café tratada (BCT).....	62

Figura 19-Curva termogravimetrica das fibras de BCST e BCT.....	64
Figura 20-Curva DTGA para BCST e BCT.....	64
Figura 21-Curva TGA para os sistemas epóxis C1, C2, C3, C4, C5 e C6 com 5 h de pós-cura.	66
Figura 22-Curva TGA para os sistemas epóxis C7, C8, C9, C10, C11, C12 com 8 h de pós-cura.	66
Figura 23- Gráficos de resíduos para a média de densidade aparente probabilidade normal (a), resíduos versus valores ajustados (b), histograma (c) e resíduos versus ordem dos dados.....	72
Figura 24-Gráfico de interação dos fatores Tempo de pós-cura, anidrido maleico e adição de borra de café sobre a média da densidade aparente dos compósitos.....	73
Figura 25- Gráficos de resíduos para a média de densidade aparente probabilidade normal (a), resíduos versus valores ajustados (b), histograma (c) e resíduos versus ordem dos dados.....	76
Figura 26-Gráfico de interação dos fatores Tempo de pós-cura, anidrido maleico e adição de borra de café sobre a média da porosidade aparente dos compósitos.....	76
Figura 27-Gráficos de resíduos para a média de densidade aparente probabilidade normal (a), resíduos versus valores ajustados (b), histograma (c) e resíduos versus ordem dos dados.....	79
Figura 28-Gráfico de interação dos fatores Tempo de pós-cura, anidrido maleico e adição de borra de café sobre a média de absorção de água dos compósitos.....	80
Figura 29-Gráficos de resíduos para a média de resistência à tração probabilidade normal (a), resíduos versus valores ajustados (b), histograma (c) e resíduos versus ordem dos dados.....	83
Figura 30- Gráfico de interação dos fatores Anidrido maleico e adição de café para a resistência à tração.	84
Figura 31-Gráfico de interação dos fatores Anidrido maleico e tempo de pós-cura para a resistência à tração.	86
Figura 32-Gráficos de resíduos para a média de Modulo de elasticidade probabilidade normal (a), resíduos versus valores ajustados (b), histograma (c) e resíduos versus ordem dos dados.....	89
Figura 33-Gráfico de interação dos fatores Anidrido maleico e Adição de café para o modulo de elasticidade.....	89

Figura 34- Gráfico de interação dos fatores Tempo de pós-cura e Adição de café para o modulo de elasticidade.....91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Perfil de ácidos graxos dos principais óleos produzidos no Brasil (%).....	28
Tabela 3-Composição química da borra de café (BALLESTEROS et al., 2014).	36
Tabela 4-Quantidades de reagentes a utilizar no procedimento de epoxidação.	40
Tabela 5-Condições experimentais.	46
Tabela 6- Valores de viscosidade dinâmica, densidade e viscosidade cinemática para os óleo residual e óleo residual epoxidado.	59
Tabela 7-Dados obtidos por meio das curvas TG, com perdas de massa na curva TG (M), nos respectivos intervalos de temperatura (DT) e as temperaturas de degradação máxima obtidas pela curva diferencial (T_{max}).....	65
Tabela 8- Temperaturas de transição vítrea (T_g) dos compósitos produzidos.	68
Tabela 9- Resultado da análise de variância para a densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água.....	70
Tabela 10-Resultado para a densidade aparente em compósitos de matriz epóxi/borra de café.....	71
Tabela 11-Resultados para a porosidade aparente em compósitos de matriz epóxi/borra de café.....	75
Tabela 12-Resultados para a absorção de água em compósitos de matriz epóxi/borra de café.....	78
Tabela 13-Resultado da análise de Variância para a resistência a tração e para o módulo de elasticidade.....	81
Tabela 14- Resultados para resistência a tração em compósitos de matriz epóxi/borra de café.....	82
Tabela 15-Resultados para o módulo de elasticidade dos compósitos de matriz epóxi/borra de café.....	87

LISTA DE SÍMBOLOS

ABS – Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno

ANOVA – Análise de variância

ATR– Reflectância Total Atenuada

ASTM – American Society of Testing Materials – sigla em inglês para Sociedade Americana para Testes de materiais

BCST – Borra de Café Sem Tratamento

BCT– Borra de Café Tratada

CB – Carbono Black

CITEC – Centro de Inovação e Tecnologia em Compósitos

CV – Coeficiente de Variação

DGEBA – Diglycidyl Ether of Bisfenol A – sigla em inglês para Éter Diglicídico de Bisfenol A

DOE – Design of Experiments– sigla em inglês para planejamento de experimentos

DP – Desvio Padrão

DSC – Differential Scanning Calorimetry – sigla em inglês para Calorimetria Diferencial de varredura

DTGA– Differential ThermoGravimetric Analysis – sigla em inglês para Derivada da curva da análise de termogravimetria

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy– sigla em inglês para Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

HDPE-R – High Density Polyethylene – sigla em inglês para Polietileno de alta densidade reciclado

HDPE – High Density Polyethylene – Sigla em inglês para Polietileno de alta densidade

IV – Iodine value- Sigla em inglês para índice de iodo

MAL– Anidrido Maleico

MDI – Metileno Difenil Isocianato

PA – Poliamida

PBAT – polybutyrate adipate terephthalate – Sigla em inglês para tereftalato de polibutirato adipato

PC – Policarbonato

PE – Polietileno

PEG – Polietilenglicol

PP – Polipropileno

PP- g- MA – polypropylene grafted with maleic anhydride - Sigla em inglês para Polipropileno exertado com Anidrido Maleico

PS – Poliestireno

PVA – polyvinyl acetate – Sigla em inglês para o Poliacetato de Vinila

OO – Oxigênio Oxirano

OSE – Óleo de Soja Epoxidado

OSRE – Óleo de Soja Residual Epoxidado

TGA – Análise Termogravimétrica

Tg – Temperatura de Transição Vítrea

TETA – Trietilentetramina

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1. OBJETIVOS.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Compósitos	20
2.2. Tipos e classificação dos materiais compósitos.....	21
2.3. Compósitos de Matriz Polimérica.....	22
2.4. Matriz termorrígida-resina epóxi.....	24
2.5. Óleo de soja epoxidado.....	25
2.6. Óleo de soja residual.....	27
2.7. Reticulação ou cura.....	28
2.8. Tipos de agentes de cura.....	29
2.8.1. Aminas alifáticas.....	29
2.8.2. Aminas Cicloalifáticas.....	29
2.8.3. Aminas aromáticas	29
2.8.4. Anidridos.....	30
2.9. Fibras lignocelulósicas como reforço em matrizes poliméricas.....	30
2.10. Modificação dos materiais lignocelulósicos.....	32
2.11. Estudo de materiais lignocelulósicos com matriz polimérica (epóxi).....	33
2.12. Borra de café.....	35
2.13. Polímeros reforçados com subprodutos de café	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1. Preparação do óleo de soja residual epoxidado	39
3.1.1. Processo de epoxidação via perácido formada in situ.....	39
3.1.2. Determinação de índice de iodo	40
3.1.3. Determinação do teor de oxigênio oxirano	41
3.1.4. Determinação da viscosidade.....	42

3.1.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	42
3.2. Produção de compósitos.....	42
3.1.1. Materiais e métodos	42
3.1.2. Tratamento químico das fibras com peróxido de hidrogênio alcalino	43
3.1.3. Caracterização da fibra borra de café.....	43
3.1.3.1. Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).44	
3.1.3.2. Termogravimetria.....	44
3.2. Planejamento experimental: escolha dos fatores e níveis experimentais.....	44
3.3. Preparação e produção dos compósitos	47
3.3.1. Produção da resina epóxi pura.....	48
3.3.2. Preparação da resina epóxi reforçado com borra de café	51
3.4. Caracterização dos compósitos	53
3.4.1. Caracterização termica dos compositos e matriz polimérica	53
3.4.1.1. Análise por termogravimetria	53
3.4.1.2. Análise de calorimetria Diferencial de varredura (DSC)	53
3.4.2. Caracterização física dos compósitos e matriz epóxi	54
3.4.2.1. Densidade aparente	54
3.4.2.2. Porosidade aparente	55
3.4.2.3. Absorção de água.....	55
3.5. Caracterização mecânica: resistência à tração.....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1. Determinação das propriedades físico-químicas do óleo de soja residual e o óleo de soja residual epoxidado.....	57
4.1.1. Determinação do índice de iodo e o teor de oxigênio oxirano	57
4.2. Determinação da viscosidade	59
4.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	60
4.4. Caracterização da borra de café	61
4.4.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	61

4.4.2.	Caracterização térmica da borra de café.....	62
4.4.2.1.	Análise termogravimétrica da fibra de borra de café sem tratamento e borra de café tratada.	62
4.4.3.	Caracterização dos compósitos.....	65
4.4.3.1.	Caracterização térmica.....	65
4.4.3.1.1.	Análise termogravimétrica.....	65
4.4.3.1.2.	Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	67
4.4.4.	Caracterização física dos compósitos.....	69
4.4.4.1.	Densidade aparente	70
4.4.4.2.	Porosidade	74
4.4.4.3.	Absorção de água.....	77
4.4.5.	Caracterização mecânica dos compósitos	81
4.4.5.1.	Resistência à tração	82
4.4.5.2.	Módulo de elasticidade	87
5.	VIABILIDADE TÉCNICA.....	92
6.	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	93
7.	REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA	96
8.	ANEXOS.....	116

1. INTRODUÇÃO

Problemas relacionados a questões ambientais e o elevado custo das matérias primas de origem fóssil têm incentivado pesquisadores nas diferentes áreas e indústrias como automobilística, aeronáutica, civil e embalagens na procura de novos materiais renováveis, biodegradáveis e econômicos (ARDANUY *et al.*, 2012; THEN *et al.*, 2015). O desenvolvimento de novos materiais sustentáveis favorece a proteção do meio ambiente, como é o caso dos compósitos verdes que são compostos de matrizes de origem vegetal e fibras naturais (PENJUMRAS *et al.*, 2015).

Atualmente, fibras naturais e resíduos agrícolas tais 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 estão sendo utilizadas como reforço de matrizes poliméricas. O interesse nesses materiais como agentes de reforço advém do fato de serem ricas em lignina, hemicelulose e celulose, e de apresentarem baixa densidade, natureza não tóxica, menor abrasividade aos equipamentos de transformação, baixos custos e disponibilidade, além de serem substitutos de fibras sintéticas (vidro, carbono, aramida) as quais são produzidas a partir de derivados petroquímicos (FARUK *et al.*, 2014).

A borra de café se destaca entre os resíduos agroindustriais, pois é gerado pelas cafeterias, lojas ou na produção de café solúvel (escala industrial) (REIS *et al.*, 2015). Este resíduo rico em fibras é descartado, e sua utilização como reforço pode ser uma boa alternativa em substituição às fibras sintéticas, por ser de fonte renovável, disponível em baixo ou nenhum custo.

A principal dificuldade para a utilização de fibras lignocelulósicas na produção de materiais compósitos está associada ao fato de que estas fibras são normalmente hidrofílicas enquanto as matrizes são hidrofóbicas (KABIR *et al.*, 2012), tornando-os incompatíveis com o polímero no momento da incorporação na matriz polimérica. Este problema pode ser superado ao submeter as fibras a diferentes tipos de tratamentos químicos (HUDA *et al.*, 2007), físicos (SINHA e PANIGRAHI, 2009) e biológicos (LI e PICKERING, 2008). Modificações na superfície destas fibras permitem a redução dos grupos hidroxilas, gerando a adesão interfacial entre as fibras e a matriz polimérica. Quanto maior a afinidade química entre as fases presentes, maior será a transferência

de tensões da matriz para as fibras, melhorando as propriedades mecânicas do compósito (KABIR *et al.*, 2012).

Dentre as matrizes poliméricas mais utilizadas na produção dos compósitos verdes está a epoxídica derivada de óleos vegetais, matéria prima de grande importância por causa de sua disponibilidade, preço, renovabilidade e não toxidez (KHOT *et al.*, 2001; WOOL e SUN, 2005). O interesse na utilização dos óleos vegetais é a presença de ácidos graxos insaturados com ligações duplas (C=C), os quais podem ser quimicamente modificados para um produto de maior valor agregado através de uma reação de epoxidação (SAURABH *et al.*, 2011; VAIBHAV *et al.*, 2006). Em particular utiliza-se o óleo de soja, que é de baixo custo, abundante e têm atraído grande interesse para a preparação de matrizes poliméricas (PFISTER *et al.*, 2011).

O óleo de fritura é um resíduo gerado em grande quantidade pela sociedade, indústrias e comércio. O descarte incorreto do óleo de fritura gera um grande problema de poluição ambiental. Portanto, o óleo residual pode ser uma alternativa promissora aos óleos vegetais comestíveis, devido aos baixos custos da matéria prima que é cerca de 40 a 70% mais barato do que o óleo vegetal ainda evitando o descarte de um material que pode ser útil (REFAAT, 2010). De acordo com pesquisas realizadas o perfil de ácidos graxos insaturados do óleo sofrera degradação quanto mais prolongado for o período de utilização do óleo e pelas altas temperaturas (CANESIN *et al.*, 2014).

Embora a borra de café apresente potencial de utilização como material de reforço em resinas epóxi, até o presente momento não foram encontrados estudos dessa aplicação na literatura. Por este motivo, este trabalho visa o desenvolvimento de compósitos poliméricos, utilizando resina epóxi como matriz derivada do óleo de fritura, com a incorporação de fibras polissacarídicas (borra de café) como material de reforço.

1.1. OBJETIVOS

Este estudo teve como principal objetivo o desenvolvimento de um material compósito de matriz polimérica (resina epóxi) preparada a partir do aproveitamento de óleo de cozinha usado, reforçado com borra de café (resíduo agroindustrial). Como objetivos específicos foram os seguintes itens:

1. Preparação de resina epóxi a partir de óleo de cozinha usado;
2. Caracterização físico-química e térmica da resina epóxi;
3. Produção de materiais compósitos utilizando a resina epóxi preparada a partir de óleo de cozinha usado e borra de café tratada como material de reforço;
4. Investigação dos principais fatores que podem afetar as variáveis-respostas, entre elas resistência à tração, módulo de elasticidade, densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Compósitos

Segundo a norma ASTM D3878 (2007), os compósitos podem ser definidos como um sistema formado por duas ou mais fases constituintes de composições e estruturas distintas, insolúveis entre si e separados por uma interfase com propriedades superiores que não se encontram nos materiais isoladamente. As fases constituintes são a fase contínua ou matriz e a fase dispersa (reforço ou carga) representadas na Figura 1.

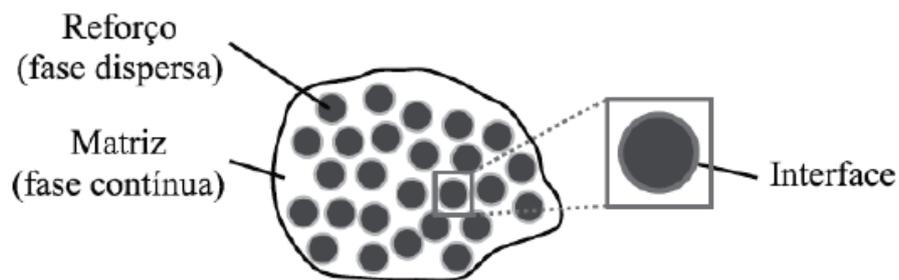


Figura 1- Fases de um material compósito (ANGÉLICO, 2009)

A matriz que é a fase contínua, tem como principal função a transferência de tensões ao reforço e envolve a fase dispersa protegendo contra ataques químicos, mecânicos e umidade, além de dar forma ao material compósito. Por outro lado, a fase dispersa (reforço ou carga), tem a responsabilidade de absorver cargas mecânicas aplicadas, ademais de prover a rigidez e a resistência mecânica aos compósitos (BLEDZKI e GASSAN, 1999; GEHLEN, 2014).

O comportamento dos materiais compósitos fundamenta-se no princípio da ação combinada das propriedades da matriz/carga ou reforço, e da interface entre as duas fases constituintes. Os materiais compósitos permitem a utilização de materiais produzidos artificialmente e de materiais derivados da natureza, como alternativa para diferentes aplicações que surgem constantemente em diversos setores industriais como embalagens, construção civil, indústria automotiva, aeronáutica, entre outras (DIRCEU *et al.*, 2006; KEULEN *et al.*, 2010; MOTA, 2010). As propriedades mecânicas dos compósitos dependem essencialmente da estrutura de suas fases constituintes, das frações mássicas dos componentes, da geometria da fase dispersa (forma das partículas, tipo, tamanho, distribuição e orientação), grau de mistura dos componentes, assim como do grau de adesão entre as fases (CALLISTER, 2008; SOUZA, 2010; TEIXEIRA, 2005).

2.2. Tipos e classificação dos materiais compósitos

Os materiais compósitos podem ser classificados em três grupos principais, dependendo do tipo de fibra ou reforço a utilizar: compósitos particulados, fibrosos e os estruturais. Também, existem pelo menos duas subdivisões para cada grupo, conforme ilustrado na Figura 2.

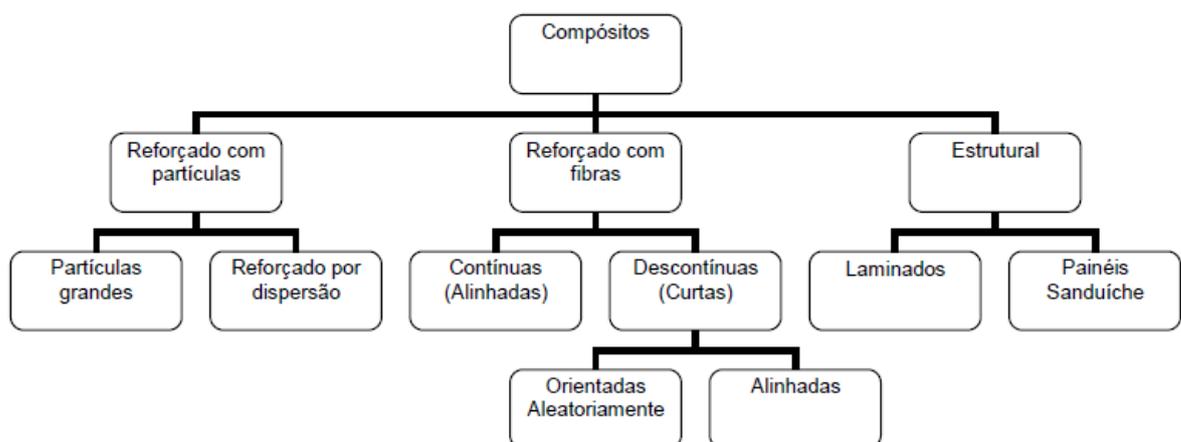


Figura 2- Classificação dos materiais compósitos (Adaptado de CALLISTER, 2008)

As partículas ou cargas podem ser definidas como materiais sólidos que são incorporados aos compósitos em quantidades suficientes, dispersas aleatoriamente, atuando como material de enchimento. Possuem a finalidade de diminuir o custo de

produção dos compósitos e /ou alterar as suas propriedades físicas ou mecânicas (CAMATRA, 2008; SOBRINHO, 2009).

Compósitos contendo fibras, 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, contribuído desta forma para maior transferência de tensão e capacidade de suportar esforços mecânicos (DIRCEU *et al.*, 2006; SILVESTRE, 2001).

Os materiais compósitos também podem ser classificados em 3 grupos com base no material da matriz: 1. Compósitos de Matriz de natureza orgânica (polimérica), 2. Compósito de matriz metálica e 3. Compósito de matriz cerâmica, conforme mostrado na Figura 3.

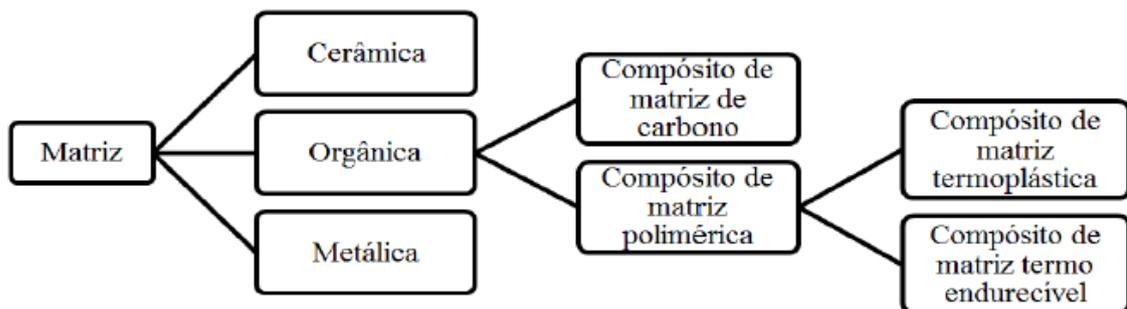


Figura 3-Clasificação dos materiais compósitos quanto à matriz (YANGA *et al.*, 2012)

Compósitos de matriz polimérica são os mais utilizados pelas engenharias, devido à sua versatilidade de formulação, baixo custo de processamento, baixa densidade e temperaturas de processo relativamente baixas, comparadas com as outras matrizes (JUVANDES, 2012; MOTA, 2010). No entanto, os compósitos poliméricos apresentam limites menores de resistência, módulo de elasticidade, dificuldade para trabalhar a altas temperaturas e baixa condução de eletricidade (BARROS, 2006; CALLISTER, 2008).

2.3. Compósitos de Matriz Polimérica

De acordo com CALLISTER (2008), as matrizes poliméricas são componentes orgânicos de elevada massa molar, produto de reações de polimerização por adição

ou condensação de diferentes componentes básicos. As matrizes poliméricas podem ser classificadas em dois tipos, termoplásticas ou termorrígidas (termoendurecível). Esta classificação está relacionada com o comportamento dessas matrizes em diferentes temperaturas, o que está diretamente relacionado com as suas estruturas químicas (CALLISTER, 2008).

Os termoplásticos são polímeros lineares ou ramificados que possuem a capacidade de amolecer repetidamente quando aquecida em direção ao seu ponto de fusão e endurecer quando resfriada. São resinas que sofrem fácil alteração em seu estado físico quando são submetidas ao efeito do calor ou pressão. Ademais, são resinas fusíveis, solúveis e recicláveis. No entanto, as resinas termoplásticas possuem baixa resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade, limitando sua aplicação estrutural (KEULEN *et al.*, 2010; MOTA, 2010) Como exemplo de resinas termoplásticas para compósitos tem-se: polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliamida (PA), policarbonato (PC), poliéster (PE) (HOLANDA, 2013).

As matrizes termorrígidas são resinas mais duras, mais forte e mais frágeis do que as matrizes termoplásticas e apresentam melhor estabilidade dimensional (CALLISTER e RETWISCH, 2007). Essas resinas sob o efeito do calor se polimerizam, promovendo um processo irreversível, ou seja, não são capazes de se tornarem fluidas novamente. Isso ocorre uma vez que durante o processo de cura, sofrem reações químicas irreversíveis deixando o material com uma estrutura tridimensional, reticulada, tornando-se rígidas, infusíveis, insolúveis e não recicláveis (MOTA, 2010; TARGA, 2011). As resinas termorrígidas são as mais aproveitadas para a produção de materiais compósitos devido seu moderado custo, facilidade de processamento, boa resistência química e porque são mais leves (possuem baixa massa específica) com relação às resinas termoplásticas (CALLISTER, 2008; PARDINI, 2006). As principais matrizes termoendurecíveis utilizadas pela indústria são: poliéster, fenólica, epóxi, poliamida (MARINUCCI, 2011).

2.4. Matriz termorrígida-resina epóxi

As resinas epoxídicas ou epóxi são compostos cujas moléculas apresentam pelo menos dois grupos epóxi na sua estrutura química, como apresentado na figura 4 (MAY, 1988).

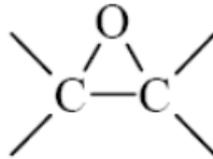


Figura 4- Fórmula geral do anel epóxi (MAY, 1988).

As resinas epoxídicas são os polímeros termorrígidos mais utilizados industrialmente já que apresentam boas propriedades como boa aderência a diversos substratos e estabilidade dimensional, baixa contração durante a cura (tensões residuais), boa resistência à tração e à compressão, resistência química, alta resistência elétrica, baixa viscosidade, cura a temperatura ambiente, custo razoável e facilidade de processamento. Apesar disso, estas resinas são frágeis após o processo de cura quando comparadas às termoplásticas, devido às tensões localizadas que geram micro trincas e podem causar fratura prematura e pequenas deformações (ASHRAFI *et al.*, 2011; CHEN, JACOBS *et al.*, 2007; FONTOURA, 2009; MARTINEZ, 2011; ZACHARUK *et al.*, 2011). A resina epóxi é amplamente utilizada em vários setores da indústria, como de eletrônica, de embalagem, construção civil, automotiva e aeroespacial e como matriz para a produção de materiais compósitos reforçados com fibras (PIRES *et al.*, 2005; SASAKI *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2012).

As resinas epóxi podem ser produzidas a partir de diferentes precursores, no entanto as mais empregadas comercialmente são as 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 (RODRIGUES, 1992). O resultado desta reação é um polímero de cadeia longa constituída de grupos epoxídicos em suas extremidades conforme mostrado na Figura 5.

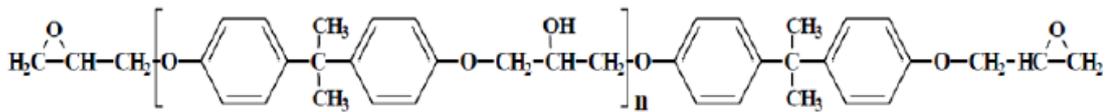


Figura 5-Estrutura química da molécula DGEBA (CARDOSO, 2013).

A resina diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) é a mais comumente empregada por apresentar múltiplas propriedades atrativas como fluidez, baixo encolhimento durante a cura e facilidade de transformação (Amaral, 2009). Este tipo de resina apresenta um excelente comportamento o qual é conferido pelos seus componentes bisfenol-A, que é o responsável pela rigidez e elevado desempenho a altas temperaturas; pelos grupos hidroxila e epóxi, que geram boas propriedades adesivas e reatividade com diversos agentes químicos de cura e pelo grupamento éter, que promove a resistência química (OZTURK *et al.*, 2001).

A preocupação com o meio ambiente tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, por causa da forte dependência dos combustíveis fósseis, gerando grande impacto e degradação ambiental (GARCIA *et al.*, 2015). A fim de melhorar ou minimizar o impacto ambiental gerado pela utilização de fontes não renováveis, as indústrias têm se motivado na substituição de materiais poliméricos com base petrolífera por outros provenientes de fontes renováveis e não tóxicos (OTERO *et al.*, 2013). No campo de resinas termorrígidas, importantes avanços têm sido obtidos através da utilização de óleos vegetais que podem ser convertidos em resinas epóxi por diferentes métodos de epoxidação (ESPINOZA *et al.*, 2011; GOUD *et al.*, 2010).

2.5. Óleo de soja epoxidado

Os óleos vegetais são extratos de plantas e frutos compostos principalmente por triglicerídeos, que são o resultado da esterificação de glicerol com três ácidos graxos (LLIGADAS *et al.*, 2013). Os ácidos graxos representam cerca do 94-96% do peso total de triglicerídeos. O comprimento da cadeia de ácidos graxos varia de 14 a 22 átomos de carbono e o seu conteúdo é característico para cada óleo vegetal (LACERDA *et al.*, 2014). Os triglicerídeos compreendem tanto ácidos graxos saturados como insaturados. Os ácidos graxos saturados contêm apenas uma ligação simples entre dois átomos de carbono-carbono enquanto que os ácidos graxos

insaturados (oleico, linoleico, linolênico) contêm muitas ligações duplas ou triplas entre dois átomos de carbono (SAURABH *et al.*, 2011).

A reatividade dos óleos vegetais depende do número de ligações duplas (C=C), mas estas ligações duplas não são altamente reativas para a polimerização de radicais livres. Desse modo, as ligações duplas presentes no óleo vegetal tem que ser convertidas em grupos funcionais mais reativos tais como grupos epóxido (GUPTA *et al.*, 2004). Na epoxidação de óleos vegetais, o óleo de soja é o mais utilizado uma vez que é de baixo custo, abundante e apresenta alta eficiência em diversos tipos de indústrias (SAITHAI *et al.*, 2013).

O processo de epoxidação mais utilizado industrialmente é a partir de perácido formado *in situ*, por reação de um ácido carboxílico (ácido acético ou ácido fórmico) com peróxido de hidrogênio concentrado, utilizado como o doador do átomo de oxigênio (ESPINOZA *et al.*, 2009; SAURABH *et al.*, 2011). O ácido acético é o mais utilizado na conversão de ligações duplas em grupos epóxido, pois gera menor quantidade de produtos indesejáveis, apresenta elevada eficiência de epoxidação e é razoavelmente estável a temperaturas moderadas (GOUD *et al.*, 2007; MUNGROO *et al.*, 2008). A função do ácido acético é transportar o oxigênio da fase aquosa para a fase oleosa, além de funcionar também como um catalisador na formação do anel oxirano (CAMPANELLA e BALTANÁS, 2006; GOUD *et al.*, 2007). O ácido acético requer um catalisador ácido, que pode ser homogêneo ou heterogêneo. O uso de catalisadores homogêneos como o ácido sulfúrico ou o ácido fosfórico apresenta desvantagens por não serem facilmente reutilizáveis e promoverem reações paralelas de abertura de anel oxirano (COONEY, 2009), e o catalisador heterogêneo, como resina de troca iônica fortemente ácida, é facilmente removido do produto e reciclado, além disso, aumenta a seletividade e reduz reações paralelas indesejáveis (PETROVI *et al.*, 2002).

Na figura 6 pode ser observada uma 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 (CARBONELL *et al.*, 2015; MUNGROO *et al.*, 2008; VAIBHAV *et al.*, 2006). 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 (BOQUILLON e SCHONFELD, 2004; SAMPER *et al.*, 2012).

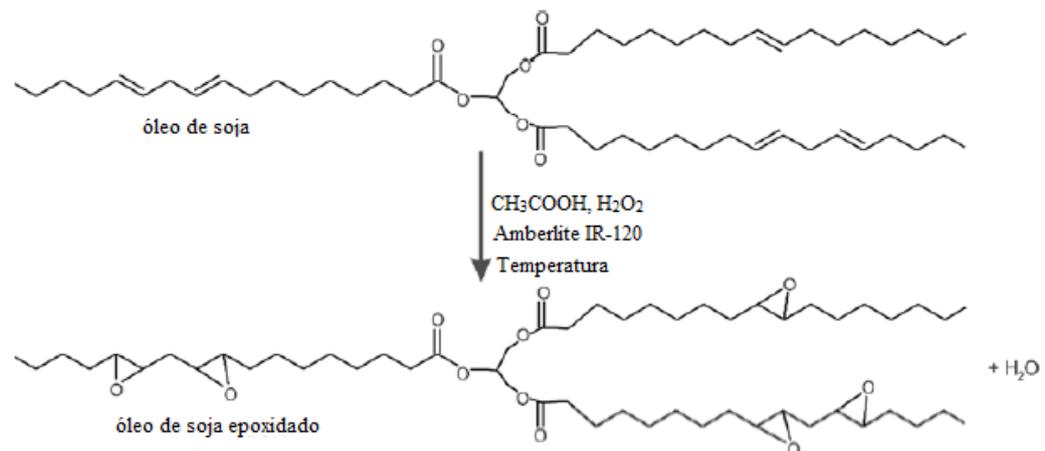


Figura 6- Epoxidação in situ do óleo de soja.

2.6. Óleo de soja residual

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, sendo este insumo o mais produzido no país. A produção brasileira de soja está atrás apenas dos Estados Unidos (OECD/FAO, 2016). Além disso, o Brasil é também um grande produtor mundial de óleos vegetais, entre os quais destacam-se o óleo de soja, óleo de canola, óleo de palma e o óleo de girassol (RICO e SAUER, 2015), os quais estão compostos de ácidos graxos, conforme mostrado na Tabela 1 (FAO, 1999).

Os óleos de frituras são resíduos gerados em grande quantidade pela sociedade, indústrias e comércios alimentícios, o quais estão gerando um grande problema ambiental em águas e solos, devido ao descarte incorreto (DOGAN, 2016). Durante o processo de fritura, o óleo sofre uma degradação que leva à formação de compostos polares, que envolve um conjunto de reações físico-químicas como a termo-oxidação, hidrólise e polimerização (OROZCO *et al.*, 2011; TENA *et al.*, 2014). Os compostos polares incluem triacilgliceróis oxidados, dimerizados e polimerizados, juntamente com diacilgliceróis e ácidos graxos livres. O perfil de ácidos graxos insaturados do óleo sofrerá degradação quanto mais prolongado for o período de utilização e pelas altas temperaturas (CANESIN *et al.*, 2014). Com o objetivo de melhorar o problema de contaminação gerado pelo óleo de fritura, indústrias e pesquisadores vem aproveitando este resíduo para a produção de sabões, resinas alquílicas, biodiesel e lubrificantes (LI e WANG, 2015; MATHEUS *et al.*, 2012; ULLAH

et al., 2015). Até o presente momento, o óleo residual não tem sido utilizado como matriz polimérica epóxi na produção de materiais compósitos.

Tabela 1-Perfil de ácidos graxos dos principais óleos produzidos no Brasil (%).

Ácido graxo	Soja	Canola	Palmas	Girassol
C6:0	ND	ND	ND	ND
C8:0	ND	ND	ND	ND
C10:0	ND	ND	ND	ND
C12:0	ND-0.1	ND	ND-0.5	ND-0.1
C14:0	ND-0.2	ND-0.2	0.5-2.0	ND-0.2
C16:0	8.0-13.5	2.5-7.0	39.3-47.5	5.0-7.6
C16:1	ND-0.2	ND-0.6	ND-0.6	ND-0.3
C17:0	ND-0.1	ND-0.3	ND-0.2	ND-0.2
C17:1	ND-0.1	ND-0.3	ND	ND-0.1
C18:0	2.0-5.4	0.8-3.0	3.5-6.0	2.7-6.5
C18:1	17-30	51.0-70.0	36.0-44.0	14.0-39.4
C18:2	48.0-59.0	15.0-30.0	9.0-12.0	48.3-74
C18:3	4.5-11.0	5.0-14.0	ND-0.5	ND-0.3
C20:0	0.1-0.6	0.2-1.2	ND-1.0	0.1-0.5
C20:1	ND-0.5	0.1-4.3	ND-0.4	ND-0.3
C20:2	ND-0.1	ND-0.1	ND	ND
C22:0	ND-0.7	ND-0.6	ND-0.2	0.3-1.5
C22:1	ND-0.3	ND-0.2	ND	ND-0.3
C22:2	ND	ND-0.1	ND	ND-0.3
C24:0	ND-0.5	ND-0.3	ND	ND-0.5
C24:1	ND	ND-0.4	ND	ND

2.7. Reticulação ou cura

O processo de cura ou reticulação de cura é a formação de uma rede tridimensional insolúvel e infusível, quando são adicionados produtos químicos (aceleradores e catalisadores) ocorrendo uma reação dos grupos epoxidados da resina, resultando na abertura do anel epóxido, formando assim ligações cruzadas o que ocasiona endurecimento e eventualmente leva à solidificação do produto 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 (HERTER, 2010). As propriedades finais da resina epóxi reticulada dependem muito do agente de cura a utilizar, já que o agente de cura determina o tipo de ligação química formada, o grau de ligações cruzadas e o calor necessário durante o ciclo de cura (HOLANDA, 2013).

As resinas epóxi podem ser curadas com vários agentes de cura, entre os quais podem-se citar: aminas, derivados de aminas que incluem (alifáticas, ciclo alifáticas, aromáticas) e anidridos.

2.8. Tipos de agentes de cura

2.8.1. Aminas alifáticas

As aminas alifáticas são em sua maioria, líquidos de baixa viscosidade com odor característico e irritante, além de serem moléculas muito voláteis, que reagem através dos seus radicais livres de hidrogênio. Proporcionam boas propriedades físicas à resina curada, incluindo excelente resistência química a solventes, além de apresentar rápida cura à temperatura ambiente (BARBOSA, 2010).

2.8.2. Aminas Cicloalifáticas

As aminas Cicloalifáticas, diferentemente das alifáticas, apresentam melhor resistência térmica e dureza quando usadas na cura de resinas epóxi. Possuem anéis cíclicos fazendo com que apresentem menor volatilidade, maior estabilidade à luz, menor reatividade e melhor retenção de cores. Em estado puro, encontram grande dificuldade de cura à temperatura ambiente, devido à sua baixa reatividade (ESPINOSA, 2014).

2.8.3. Aminas aromáticas

As aminas aromáticas normalmente apresentam uma forma sólida e são usadas em temperaturas moderadas como endurecedor. Estas aminas são geralmente solubilizadas em misturas líquidas devido ao inconveniente de dissolverem-se apenas quando aquecidas. As resinas produzidas apresentam boa resistência química e boas propriedades elétricas (ESPINOSA, 2014).

2.8.4. Anidridos

Os anidridos proporcionam, geralmente, melhores propriedades 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. Os anidridos são utilizados em sistemas de cura quente, já que dificilmente reagem a temperatura ambiente. Além disso, o grupo anidrido não reage diretamente com grupos epóxi, mas o anel anidrido é aberto primeiro por reação com grupos hidroxila (FISCH e HOFMANN, 1954).

2.9. Fibras lignocelulósicas como reforço em matrizes poliméricas

Fibras sintéticas tais como fibras de vidro, de carbono e de aramida, produzidas a partir de fontes petroleiras, são empregadas em larga escala pelas indústrias de materiais compósitos, devido suas excelentes propriedades mecânicas. No entanto, estes compósitos a partir de fibras inorgânicas geram problemas ambientais por causa de sua baixa degradabilidade (AKILL *et al.*, 2011; YAN *et al.*, 2013).

Cientistas e diversas indústrias como a automobilística, construção civil, aeronáutica, e embalagens tem se motivado na utilização de materiais lignocelulósicos na produção de materiais compósitos de matriz polimérica, por causa dos grandes benefícios que oferecem para o meio ambiente em termos de sua biodegradabilidade, custo e disponibilidade (SHAHZAD, 2012). Dentre os materiais lignocelulósicos mais utilizados como reforços nas matrizes poliméricas estão as fibras vegetais tais como sisal, linho, cânhamo, bambu e jutha, e fibras agrícolas (sabugo de milho, cascas de amendoim, cascas de coco, cascas de arroz). A aplicação destes materiais lignocelulósicos em compósitos de matriz polimérica, além de oferecer benefícios ao meio ambiente por serem atóxicos e biodegradáveis, possui vantagens em comparação às fibras sintéticas, já que apresentam baixa densidade e baixa abrasividade no equipamento (FARUK *et al.*, 2014).

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 (SILVA, *et al.*, 2009).

A celulose é o principal componente químico das paredes das fibras e é o material orgânico mais abundante na terra (LEÃO *et al.*, 2015). 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 (figura 7). Contém uma grande quantidade de grupos hidroxílicos que estabelecem ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular. Devido a estas ligações há uma forte tendência da celulose formar cristais que a tornam insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (ARANTES e SADDLER, 2010; ARAUJO *et al.*, 2008; NETO *et al.*, 2013). O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com sua origem e processamento (SILVA *et al.*, 2009).

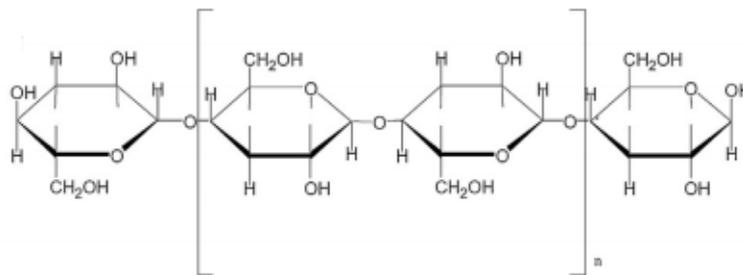


Figura 7-Molécula de celulose (AKILL *et al.*, 2011).

A hemicelulose é o segundo polímero mais abundante (20-50% de biomassa lignocelulósica) (FENGEL e WEGENER, 1989; KALIA *et al.*, 2011). A hemicelulose é diferente da celulose em três importantes aspectos: em primeiro lugar, a hemicelulose é constituída por diferentes grupos de polissacarídeos como as pentoses (xilose, arabinose), hexoses (manose, glicose, galactose) e açúcares acetilados. Em segundo lugar, apresenta em sua estrutura (figura 8) uma cadeia de muitas ramificações. Por último, o grau de polimerização é cerca de um décimo a um centésimo daquele encontrado para a celulose (KALIA *et al.*, 2011). Ela apresenta baixa massa molar, elevada hidrofiliabilidade e ausência de cristalinidade. Essas características destacam sua capacidade de degradação fazendo com que sua taxa de decomposição seja superior à da celulose (CARVALHO *et al.*, 2010; DA SILVA *et al.*, 2013).

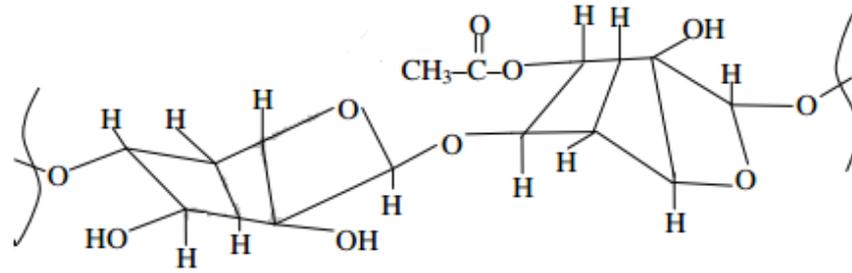


Figura 8-Estrutura da hemicelulose (KABIR *et al.*, 2012).

A lignina está presente nas paredes celulares das plantas e sua função biológica é proteger o tecido vegetal contra a oxidação e a ação de microrganismos (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009). A lignina possui uma estrutura tridimensional polifenólica, altamente ramificada, composta por várias unidades de fenilpropano (álcool p-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico) dispostas de forma irregular (Figura 9). A lignina determina o aumento da rigidez e é considerada como um material amorfo, com alta massa molar e possui comportamento hidrofóbico, que auxilia no transporte de água (CARBONARI *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2012).

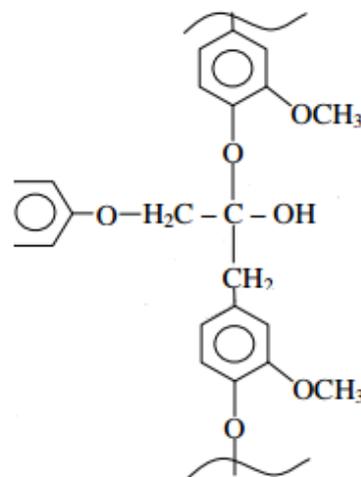


Figura 9-Estrutura da lignina (KABIR *et al.*, 2012).

2.10. Modificação dos materiais lignocelulósicos

O maior problema na produção de materiais compósitos utilizando fibras naturais origina-se da natureza hidrofílica da fibra e da natureza hidrofóbica da matriz (KABIR *et al.*, 2012). Este fato resulta em ligação interfacial fraca entre a

matriz e a fibra natural que conduzem a propriedades mecânicas pobres (WANG *et al.*, 2007).

Para aumentar a eficácia da ligação interfacial, a superfície das fibras pode ser modificada com diferentes tratamentos químicos, físicos e biológicos (HUDA *et al.*, 2007; LI e PICKERING, 2008). Além da falta de compatibilidade entre os dois componentes principais, o ganho de umidade é outro grande inconveniente ao usar reforços de fibras naturais. Geralmente, na modificação superficial dos materiais lignocelulósicos utiliza-se tratamentos químicos como, os quais podem ativar grupos hidroxilas ou introduzir novos grupos funcionais hidrofóbicos que possam interconectar eficazmente com a matriz (LI *et al.*, 2007).

2.11. Estudo de materiais lignocelulósicos com matriz polimérica (epóxi)

Materiais lignocelulósicos provenientes da agroindústria e fibras naturais vêm sendo investigadas como reforços de matrizes poliméricas. A literatura relata diversos estudos que objetivam avaliar as fibras lignocelulósicas como fonte potencial na sua utilização de produção de materiais compósitos aplicados nas áreas da engenharia.

SHIH *et al.* (2012) avaliaram as propriedades mecânicas de resistência à tração e propriedades térmicas de TGA de compósitos de matriz epóxi reforçados com folhas de abacaxi, fibra de banana e fibra de rachi japonês descartável modificados quimicamente com 3-aminopropiltriétoxissilano (A1100). Os resultados mostraram que compósitos reforçados com fibras quimicamente modificadas apresentaram temperaturas de decomposição mais elevada do que os compósitos não reforçados com fibras. Além disso, a resistência à tração dos compósitos reforçados com fibras exibiram aumentos significativos em relação ao epóxi puro. Compósitos reforçados com fibras de abacaxi modificadas foram os que apresentaram maiores valores de temperatura de decomposição.

BHASKAR e SINGH (2013) avaliaram as propriedades físicas de absorção de água e propriedades mecânicas de resistência à compressão de compósitos de matriz epóxi reforçados com 20, 25, 30 e 35% em peso de partículas de coco. Os resultados mostraram que a absorção de água aumenta com o aumento da porcentagem de

partículas de coco, porém as propriedades de compressão dos compósitos produzidos aumentaram com o aumento de porcentagem de carga até 30%.

OJHA *et al.* (2014) estudaram e compararam as propriedades físicas e mecânicas de compósitos de matriz epóxi reforçados com partículas de coco e partículas de maçãs. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas de resistência à tração e resistência à flexão aumentaram com a incorporação das partículas de coco e maçã até um 15 % em peso de carga. Portanto, compósitos reforçados com partículas de maçã exibiram maiores valores de resistência à tração e flexão em relação aos compósitos reforçados com partículas de coco. Quanto as propriedades físicas de densidade e teor de vazios de compósitos reforçados com partículas de maçã, estas propriedades foram minimizadas com o aumento do teor de carga na matriz epóxi, com relação aos compósitos de partículas de coco; a densidade aumentou à medida que o teor de carga era aumentado.

PRITHIVIRAJAN *et al.* (2015) estudaram as propriedades mecânicas de resistência à tração, resistência à flexão e ensaio de impacto de compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de coco, fibras de cascas de arroz e compósitos híbridos (casca de arroz e casca de coco). Os compósitos foram preparados variando-se o teor de partículas de 10 a 50% em peso. Os resultados experimentais mostraram que compósitos reforçados com partículas de casca de arroz exibiram melhores valores de resistência à tração e resistência à flexão em comparação aos compósitos reforçados com fibras de coco. Por outro lado, as propriedades de resistência a tração e a flexão de compósitos de coco foram melhoradas quando foram incorporadas as partículas de cascas de arroz. Quanto ao ensaio de 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. Por tanto, esta investigação sugeriu a possibilidade de introduzir bioparticulados híbridos a partir de resíduos agrícolas em compósitos de matriz polimérica.

PRABHAKAR *et al.* (2015) estudaram a potencial casca de amendoim em pó como reforço em compósitos de matriz epóxi. A casca de amendoim em pó foi modificada quimicamente com NaOH em concentrações de 2, 5 e 7% p/v e foram utilizados teores de carga de 5, 10 e 15% em peso para a produção dos compósitos. Neste estudo foram avaliadas as propriedades mecânicas de resistência à tração e módulo de Young, propriedades térmicas de TGA e a morfologia por varredura (SEM).

Os resultados deste estudo revelaram que a resistência à tração e módulo de Young aumentaram com o aumento da carga das partículas de amendoim. As melhores propriedades mecânicas foram obtidas para compósitos preparados com pó de amendoim tratado quimicamente com 7% de NaOH e 15% de carga. A análise térmica TGA dos compósitos produzidos mostraram que, ao aumentar a porcentagem de concentração do tratamento químico, as propriedades térmicas dos compósitos eram melhoradas. Neste trabalho, foi observado, através do ensaio de morfologia de varredura a boa interligação química entre o pó de amendoim tratado e a matriz epóxi.

SOTENKO *et al.* (2016) estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de matriz epóxi reforçados com fibra de palha de trigo fermentada e não fermentada e concluíram 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.

2.12. Borra de café

De acordo com dados da CONAB (2016) o Brasil é o maior produtor mundial de café com uma produção estimada em torno de 51,94 milhões de sacas de 60 quilos de café beneficiado (CONAB, 2016). A elevada produção de café gera grandes quantidades de resíduos agroindustriais, entre os quais estão principalmente a casca de café e a borra de café.

O resíduo de borra de café é obtido a partir do tratamento do café torrado e moído com água quente com o objetivo de obter café líquido para consumo ou para a produção de café solúvel. No processo industrial de café solúvel, gera-se cerca de 6 milhões de toneladas de borra de café por ano (MARTINS *et al.*, 2011; MUSSATTO *et al.*, 2011). Para cada 1 kg de café solúvel, gera-se 2 kg de borra úmida, com cerca de 75 a 80 % de umidade (VEGRO e CARVALHO, 2006).

Com relação à composição química, a borra de café é rica em açúcares, tais como manose e galactose e possui uma fração significativa de proteínas (MURTHY e NAIDU, 2012; MUSSATTO *et al.*, 2011). Entretanto, estudos relacionados com a composição química das borras de café sugerem que esta depende da espécie do

grão de café e o grau de torrefação usado no fabrico do café solúvel (SOARES, 2011). Na tabela 3, pode ser observada a composição química da borra de café.

Atualmente, a maior parte dos resíduos de borra de café são descartados no meio ambiente ou queimados o que representa um grande perigo de contaminação, devido a seu elevado teor de matéria orgânica como cafeína, taninos e polifenóis que podem ser tóxicos (MURTHY e NAIDU, 2012). Por essa razão, é necessário encontrar alternativas de aproveitamento da borra de café que sejam rentáveis, agregando valor a estes materiais e diminuindo o seu impacto ao meio ambiente (BALLESTEROS *et al.*, 2014).

Tabela 2-Composição química da borra de café (BALLESTEROS *et al.*, 2014).

Componentes químicos	Composição (g/ 100 g material seco)
Celulose (glucose)	12,40±0,79
Hemicelulose	39,10±1,94
Arabinose	3,60±0,52
Manose	19,67±0,85
Galactose	16,43±1,66
Xilose	-----
Lignina	23,90±1,70
Insolúvel	17,59±1,56
Solúvel	6,31±0,37
Gordura	2,29±0,30
Cinza	1,30±0,10
Proteína	17,44±0,10
Nitrogênio	2,79±0,10
Carbono/Nitrogênio (Faixa C/N)	16,91±0,10
Total fibra deitaria	60,46±2,19
Insolúvel	50,78±1,58
Solúvel	9,68±2,70

Resíduos de borra de café são comumente reutilizados como combustível para usinas de processamento de café solúvel (SILVA *et al.*, 1998). Outros usos alternativos encontrados na literatura para esse tipo de resíduo são: como compostagem (TORRES *et al.*, 2011), como substrato para o cultivo de microorganismos (MACHADO *et al.*, 2012), e como matéria-prima para a produção de etanol combustível (MUSSATTO *et al.*, 2012), ou uma bebida destilada com aroma de café (SAMPAIO *et al.*, 2013).

2.13. Polímeros reforçados com subprodutos de café

A borra de café, biomassa lignocelulósica e barata, pode ser usada como material de enchimento ou reforço de materiais poliméricos, sendo uma nova alternativa de aproveitamento para este resíduo agroindustrial. Na literatura, foram encontrados alguns trabalhos utilizando a borra de café em compósitos.

BAEK *et al.* (2013) prepararam compósitos com ácido poli láctico, reforçados com borra de café e farinha de bambu, utilizando um agente de acoplamento 4,4-metileno diferil isocianato (MDI). Nesse estudo, foi avaliada a influência dos enchimentos naturais e do agente de acoplamentos nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos produzidos. Os resultados revelaram diminuição das propriedades mecânicas dos compósitos com o aumento do teor de enchimentos. No entanto, as propriedades mecânicas foram melhoradas pela adição do agente de acoplamento. As propriedades térmicas dos compósitos também foram melhoradas pela adição do agente de acoplamento.

CESTARI (2014) preparou compósitos de polietileno de alta densidade reciclado (HDPE-R) e borra de café (COFD). Nesta pesquisa, foi caracterizado cada um dos componentes individuais por microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Além disso, foi avaliada a influência do tamanho de partícula e extração de solúveis da borra de café. Os resultados deste estudo mostraram que a borra de café sem extração de solúveis nem separação por tamanho mostrou ser mais adequada ao uso nos compósitos. Ademais a borra de café não apresentou atuação reforçadora na matriz de HDPE, mas suas propriedades de resistência à compressão nos compósitos mostraram-se suficientes para a finalidade pretendida (produção de tijolos de alvenaria estrutural).

GARCIA-GARCIA *et al.* (2015) produziram compósitos com matriz de polipropileno e 20% em peso de borra de café. Neste trabalho, foi estudado o efeito do tratamento hidrofóbico da borra de café com cloreto de palmitoílo, com tratamento superficial de silanização (3- glicidiloxipropil) e com a utilização de um agente de compatibilização (polipropileno enxertado com anidrido maleico, PP-g-MA), nas propriedades mecânicas, propriedades térmicas, absorção de água e morfologia. Os resultados deste estudo mostraram que a incorporação de borra de café sem

tratamento e tratada na matriz de polipropileno aumentou ligeiramente a resistência à tração e flexão. Além disso, melhorou a estabilidade térmica dos compósitos quando comparados com o polipropileno puro. Os compósitos tratados com cloreto de palmitoílo foram os que apresentaram maior dispersão na análise morfológica e apresentaram menor absorção de água em comparação com os demais compósitos tratados e não tratados.

LEE *et al.* (2015) produziram nanocompósitos a partir de álcool polivinílico (PVA) reforçados com borra de café. Além disso, foram produzidos nanocompósitos com carbono negro (CB) para compreender o comportamento mecânico dos nanocompósitos reforçados com café e explorar a possibilidade de substituir os CB pela borra de café. Os resultados mostraram que a resistência a tração e módulo de Young foram significativamente melhoradas em comparação com os nanocompósitos reforçados com carbono negro.

WU *et al.* (2016) preparam compósitos a partir de polipropileno reforçados com borra de café moído. O óleo da borra de café foi extraído por extração por ultrassom e foi avaliada a influência da extração sobre as propriedades mecânicas, térmicas e absorção de água. Os resultados mostraram que a extração de óleo de café melhorou significativamente as propriedades mecânicas, térmicas e a absorção de umidade.

MOUSTAFA *et al.* (2017) produziram compósitos a partir do aproveitamento de dois resíduos biodegradáveis como Tereftalato de adipato de polibutirato (PBAT) utilizado como matriz e. Os compósitos produzidos foram preparados utilizando vários teores de borra de café na presença ou ausência de plastificante PEG. O efeito da adição de PEG como plastificante foi avaliado sobre as propriedades de tração, ângulo de contato da água e estabilidade térmica. Os resultados obtidos mostraram que compósitos plastificados com PEG apresentaram melhores propriedades de tração do que os compósitos não plastificados, no entanto o módulo elástico diminuiu com a adição de plastificante PEG. Os valores dos ângulos de contacto para os biocompósitos plastificado aumentaram, especialmente quando foi adicionado 20% em peso de borra de café em comparação com o compósito plastificado e o compósito não plastificado a 10% em peso. A estabilidade térmica dos biocompósitos obtidos foi melhorada quando o PEG foi adicionada à matriz com o aumento do teor da borra de café, indicando a interação entre o enchimento e o PEG.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, são apresentados os principais reagentes e matérias primas empregados nas diferentes etapas deste trabalho, e os procedimentos utilizados nas etapas de produção e caracterização de resina epóxi a partir do óleo de soja residual, e produção de compósitos reforçados com borra de café.

3.1. Preparação do óleo de soja residual epoxidado

Este projeto de pesquisa utilizou o método de epoxidação química convencional que é o método mais comumente empregado nas diferentes pesquisas. O ácido peroxiacético foi formado *in situ* pela reação do peróxido de hidrogênio aquoso e ácido acético na presença de uma resina de troca iônica ácida como catalisador. A seguir, são descritos o processo e os materiais utilizados na produção do óleo de soja residual epoxidado.

3.1.1. Processo de epoxidação via perácido formada *in situ*

No processo de epoxidação foi utilizado óleo de soja residual obtido da cantina da Escola de Engenharia, ácido acético glacial (Synth[®]), peróxido de hidrogênio (50%) (Synth[®]), éter etílico (Synth[®]) e como catalisador uma resina de troca iônica fortemente ácida (Amberlite IR -120) (Fluka, St. Gallen, Suíça).

O processo foi adaptado a partir da epoxidação descrita por LAGE (2015). O óleo de soja residual, o ácido acético glacial e a resina de troca iônica foram adicionadas a um reator encamisado, equipado de um condensador de refluxo acoplado a um banho termostato (Nova Ética[®]), e um agitador mecânico (Fisatom[®]), como ilustrado na Figura 10. A reação de epoxidação foi conduzida em condições isotérmicas (70°C). Após o banho termostato atingir a temperatura pré-definida, adicionou-se gradualmente o peróxido de hidrogênio, e a reação foi mantida durante 5 horas, com agitação constante a 500 rpm.

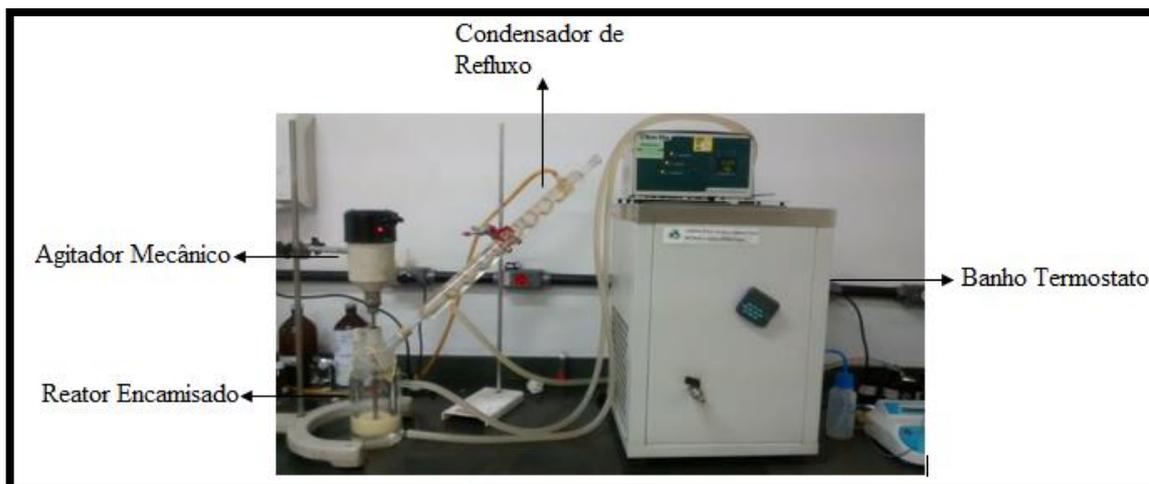


Figura 10-Sistema utilizado para a reação de epoxidação.

Após a conclusão da reação de epoxidação, o produto foi filtrado a vácuo utilizando um funil de Buchner e uma bomba de vácuo para a remoção do catalisador. O produto final 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.

O perfil de ácidos graxos para o óleo de soja utilizado em frituras foi determinado com base na literatura (TANAMATI *et al.*, 2010), e as quantidades calculadas dos reagentes são mostradas na tabela 4.

Tabela 3-Quantidades de reagentes a utilizar no procedimento de epoxidação.

Óleo de soja (g)	Volume de ácido acético glacial (mL)	Volume de peróxido de hidrogênio 50% (mL)	Massa de catalisador Amberlite IR -120
50	6,77	26,76	12,5

3.1.2. Determinação de índice de iodo

Para a determinação de índice de iodo foram utilizados os reagentes solução de iodo-cloro segundo Wijs (Synth[®]), tiosulfato de sódio pentaidratado (Synth[®]), iodato de potássio (Synth[®]), iodeto de potássio (Synth[®]), Cloroformio (Synth[®]) amido solúvel (Synth[®]), e ácido clorídrico 37% (Synth[®]).

Índice de iodo (IV) foi determinado no óleo de soja residual, e no óleo de soja residual epoxidado usando o método ASTM D5554-95 (2011), onde 0,8 g de óleo de soja residual epoxidado e 0,4 g de óleo de soja residual foram pesados e diluídos em um erlenmeyer com 20 ml de clorofórmio. Depois foram adicionados 25 ml de solução de iodo-cloro segundo Wijs e as amostras foram deixadas em repouso no escuro por cerca de 30 minutos para permitir a ocorrência da reação. Em seguida, adicionou-se 20 ml de solução de iodeto de potássio (15% p/v) e 100 ml de água destilada. As amostras foram tituladas com solução padronizada de tiosulfato de sódio (0,1 N), utilizando solução indicadora de amido.

O índice de iodo foi calculado de acordo com a equação 1, sendo B o volume gasto na titulação do branco, S o volume gasto na titulação das amostras, e N a concentração em mol/L da solução padronizada de tiosulfato de sódio.

$$I_i = \frac{(B - S) \times N \times 12,69}{\text{massa da amostra (g)}} \quad (1)$$

3.1.3. Determinação do teor de oxigênio oxirano

Para a determinação do percentual mássico de oxigênio oxirano (OO) foram utilizados ácido acético glacial (Synth[®]), ácido bromídrico 48% (Vetec[®]), violeta de metila (Synth[®]), e clorofórmio (Synth[®]).

O teor de oxigênio oxirano do óleo de soja residual epoxidado foi determinado pelo método Cd 9-57 (AOCS, 2009), em que cerca de 0,4 g de óleo de soja residual epoxidado foram dissolvidos em 10 ml de clorofórmio, com utilização de 1ml de solução indicadora de violeta de metila. A amostra foi titulada com solução padronizada de ácido bromídrico (0,1 N) em ácido acético, até a mudança da cor do violeta para uma tonalidade verde azulada. O percentual de oxigênio oxirano presente na amostra foi calculado de acordo a equação 2, em que N é a concentração em mol/L da solução titulante, V é o volume em mL do titulante gasto e M é a massa da amostra em gramas.

$$O_o = \frac{1,60 \times N \times V}{m} \quad (2)$$

3.1.4. Determinação da viscosidade

A determinação da viscosidade do óleo de soja residual e do óleo de soja residual epoxidado foi efetivada em um viscosímetro digital Brookfield modelo DV-I PRIME, com spindle LV-2 em rotações apropriadas para a faixa de viscosidades das amostras, à temperatura ambiente (25 °C).

3.1.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A formação de anéis oxirano no óleo de soja residual e óleo de soja residual epoxidado foi verificada no espectrômetro de infravermelho Shimadzu IR-Affinity IRAffinity⁻¹ (Japão) na faixa de 600-4000 cm⁻¹, utilizando um acessório ATR (Refletância Total Atenuada), em um cristal de ZnSe.

3.2. Produção de compósitos

Na produção dos materiais compósitos, foi elaborado um programa experimental para avaliar as características físicas e mecânicas do compósito formado por resina epóxi, produzida a partir do óleo de soja residual, reforçada com fibras de borra de café, visando o aproveitamento destes dois resíduos na produção de compósitos.

3.1.1. Materiais e métodos

Este trabalho empregou uma matriz epóxi produzida a partir do óleo de soja residual (OSR). O método utilizado na epoxidação do OSR foi baseado no método descrito por LAGE (2015), onde a reação de epoxidação foi feita em um reator encamisado, equipado de um condensador de refluxo acoplado a um banho termostato e um agitador mecânico. A temperatura e tempo de reação foram 70°C e 5 horas respectivamente. Após a conclusão da reação de epoxidação, o produto foi filtrado a vácuo e o produto final foi lavado com água destilada a 50°C até a neutralidade do resíduo. Por último, foram adicionados 200ml de éter etílico para remoção da água residual, sendo o solvente eliminado posteriormente por rotaevaporação e secagem em estufa a 50°C por 12 horas.

Como agente de polimerização, foi utilizado o anidrido Maleico (MAL) e como carga, foi utilizada a borra de café, a qual foi coletada na cantina da Escola de Engenharia da Universidade Federal Minas Gerais. A borra de café contém um alto teor de umidade, decorrente da extração com água quente para a obtenção da bebida de café. A fim de eliminar esta umidade, a borra de café foi seca em estufa com circulação de ar, durante 24 horas a uma temperatura de 80°C (REIS *et al.*, 2015).

3.1.2. Tratamento químico das fibras com peróxido de hidrogênio alcalino

O método utilizado no tratamento da fibra de borra de café foi baseado nos métodos descritos por ALVAREZ e ZHANG, (2013) e RABELO *et al.* (2011). Em 250 mL de água destilada, adicionou-se 5% de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em massa e, em seguida, adicionou-se solução de hidróxido de sódio (NaOH) 4 M, até atingir o pH 11,5. Subsequentemente, completou-se com água destilada para o volume de 500 mL de solução. Adicionou-se 50 g de borra de café seca. A mistura foi colocada em banho ultrassônico durante 30 min em temperatura ambiente. Após o tratamento, a solução foi filtrada e a borra de café foi lavada repetidas vezes com água de destilada, até pH neutro. As fibras tratadas foram secas em estufa vácuo durante 24 horas a uma temperatura de 60°C.

Em seguida, a borra de café foi cominuída em um moedor de café, o pó obtido foi peneirado a uma fração de tamanho de 200 mesh. A diminuição do tamanho da partícula é para aumentar a área de superfície de contato e, assim melhorar a interação com a resina e, conseqüentemente, melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos (RANA *et al.*, 2011). Finalmente, a fibra foi armazenada em sacos plásticos para o proteger da umidade.

3.1.3. Caracterização da fibra borra de café

A caracterização da fibra de borra de café sem tratamento e tratada quimicamente com peróxido hidrogênio alcalino foi realizada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e, por análise termogravimétrica (TGA).

3.1.3.1. Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise química da borra de café sem tratamento (BCST) e borra de café tratada (BCT) com peróxido de hidrogênio alcalino foi feita por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, utilizando um espectrômetro de infravermelho Shimadzu IR- Affinity IRAffinity-1 (Japão) na faixa de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , 20 scans (Figura 19). A análise foi realizada em atmosfera seca e à temperatura de $18 \pm 0,5$ °C. Os pós de BCST e BCT foram previamente secos e misturados a KBr.

3.1.3.2. Termogravimetria

O estudo da degradação dos materiais compósitos, feito por análise termogravimétrica, foi realizado em um equipamento Shimadzu DTG-60 (Japão). As condições experimentais foram: faixa de temperatura de 25 a 600 °C, 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.

3.2. Planejamento experimental: escolha dos fatores e níveis experimentais

A escolha dos fatores e níveis experimentais foram selecionados com base em testes preliminares na produção de matriz epóxi pura e matriz epóxi reforçada com borra de café. Os seguintes fatores foram selecionados: tempo de processo de pós-cura na estufa, relação estequiométrica de anidrido maleico e adição de borra de café.

O tempo de processo de pós-cura na estufa foi escolhido devido às mudanças físicas na cor e maior rigidez apresentadas nos corpos de prova. Inicialmente, foram escolhidos tempos de processo de cura de 7 horas e 10 horas a uma temperatura de 150°C, de acordo com a metodologia adotada por LAGE (2015). No entanto, nesse processo de cura, a temperatura elevada de 150°C apresentou alguns problemas como, por exemplo: o vazamento da resina para fora do molde, resultando em perdas das dimensões dos corpos de prova; e a presença de microbolhas de ar nos corpos de prova, que atuam como concentradores de tensão nas propriedades mecânicas

dos compósitos. A fim de evitar este problema, o ciclo de cura foi dividido em cura e pós-cura. A cura dos compósitos foi realizada a uma temperatura de 120 °C por 2 horas, e o processo de pós-cura foi realizado a uma temperatura de 150 °C, sendo escolhidos dois tempos de pós-cura, de 5 e 8 horas.

Os níveis de adição de anidrido maleico 1:1 e 1:1,2 (proporção molar: epóxi/anidrido) foram escolhidos devido a mudanças apresentadas no processo de cura da resina dos testes preliminares. Para frações de 1,2 de anidrido maleico, adicionados em relação ao peso da resina, notou-se que as condições de cura dessa matriz foram alteradas, modificando a cor e melhorando a rigidez da mesma. Estes dois parâmetros de concentração de anidrido maleico também foram escolhidos baseados nos resultados das propriedades mecânicas do óleo de soja vegetal curado com anidrido maleico apresentados no trabalho de ESPANA *et al.*, (2012).

Os teores de 20% e 35% de fibra de borra foram escolhidos como níveis experimentais para a quantidade de reforço a ser acrescentada à resina. A elevada fração de reforço foi escolhida devido ao fato que frações inferiores a 20% de borra de café não apresentaram uma boa homogeneização da resina epóxi/partícula observando-se decantação da borra de café.

No presente trabalho, o objetivo foi investigar o efeito do tempo de processo de pós-cura na estufa, a proporção molar do anidrido maleico e a porcentagem de adição de borra de café sobre o comportamento mecânico, sobre os parâmetros físicos de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água dos compósitos preparados. Assim, os fatores e níveis experimentais investigados foram:

- 1. tempo de processo pós-cura na estufa (5horas e 8 horas);
- 2. proporção molar de epóxi:anidrido maleico (1:1 e 1:1,2) e;
- 3. adição de partículas de borra de café (0, 20 e 35%).

Na Figura 11 apresenta-se um fluxograma dos fatores e níveis experimentais. Estes fatores e níveis conduzem a um planejamento fatorial do tipo $2^2 \times 3$, gerando doze condições experimentais distintas (Tabela 5) a serem investigadas por meio de um planejamento fatorial estatístico (DOE/ANOVA) com o auxílio do software Minitab® versão 17.

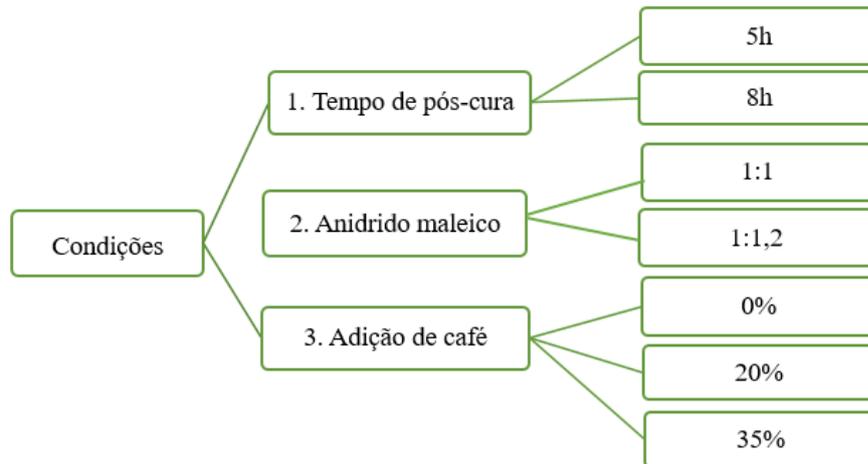


Figura 11-Fatores e níveis experimentais.

Tabela 4-Condições experimentais.

Planejamento Fatorial 2 ² .3			
Condição	Tempo de pós-cura na estufa (h)	Proporção molar (epóxi:anidrido)	Adição de Café
C1	5	1:1	0%
C2	5	1:1	20%
C3	5	1:1	35%
C4	5	1:1,2	0%
C5	5	1:1,2	20%
C6	5	1:1,2	35%
C7	8	1:1	0%
C8	8	1:1	20%
C9	8	1:1	35%
C10	8	1:1,2	0%
C11	8	1:1,2	20%
C12	8	1:1,2	35%

Considerando a adoção de duas réplicas, doze condições experimentais e cinco corpos de prova para cada condição, obteve-se o total de 120 corpos de prova para cada tipo de ensaio. É importante indicar que a fabricação e os testes dos corpos de prova foram realizados de forma aleatória, com o objetivo de evitar distorções estatísticas que afetassem a qualidade das variáveis-respostas (BUTTON, 2005).

3.3. Preparação e produção dos compósitos

Para a preparação dos compósitos foi utilizado um molde de alumínio desenhado em uma máquina fresadora marca ROMI D 600 disponível no Centro de Tecnologia da Mobilidade (CTM) da Universidade Federal de Minas Gerais (Figura 12.a, b, c). Foram desenhados dois moldes de acordo com a norma ASTM D-638 (2010), para os corpos de prova brancas tipo IV para plásticos não rígidos (Figura 12.d), e para os compósitos reforçados com borra de café tipo I, conforme a Figura 12.e.

A preparação dos corpos de prova foi realizada separadamente para a matriz epóxi pura e a matriz epóxi reforçada com borra de café. A subseção 4.5.1 apresenta o processo para a produção da matriz epóxi pura e subseção 4.5.2 o processo para a matriz epóxi reforçada com borra de café.

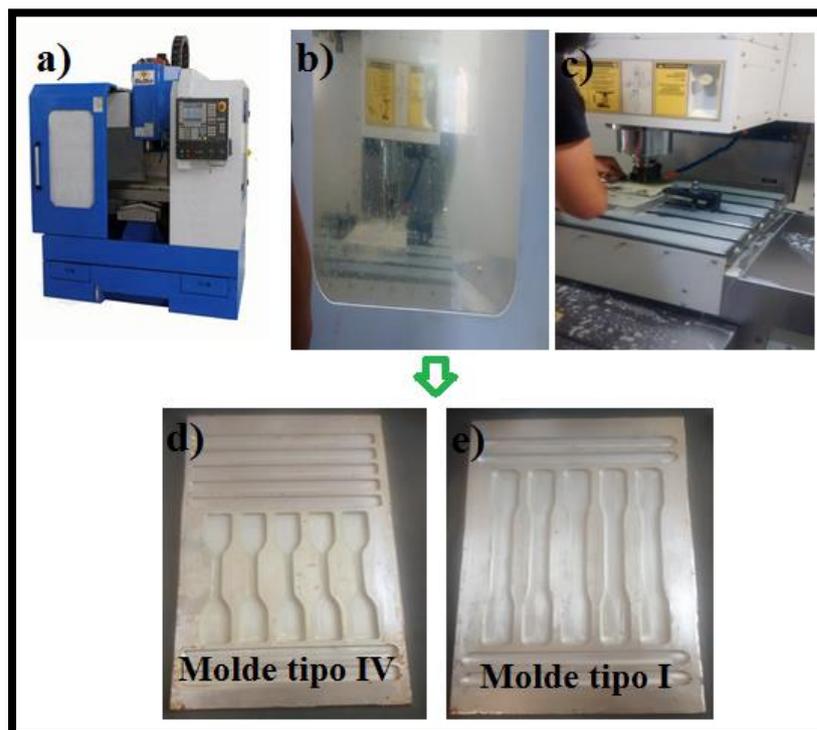


Figura 12-Desenho de moldes de alumínio utilizados para a produção dos compósitos.

3.3.1. Produção da resina epóxi pura

O processo de reticulação dos compósitos de matriz epóxi pura foi baseado no procedimento descrito no trabalho de ESPANA *et al.* (2012). Os corpos de prova C1, C4, C7 e C10 foram fabricados de acordo com as condições experimentais apresentadas na Tabela 5, seguindo os seguintes passos:

1. o agente de cura anidrido maleico (Figura 13.b) foi fundido utilizando-se uma chapa aquecedora a uma temperatura de 60 °C como mostrado na Figura 13.c após a fusão, foi adicionado o óleo de soja residual epoxidado Figura 13.a e Figura 13.d, realizando-se agitação vigorosa com agitador magnético por 20 minutos, mantendo a temperatura de 60 °C. A mistura foi realizada em uma capela, pois o agente de cura é uma substância nociva à saúde;
2. a mistura foi vertida no molde de alumínio contendo o desenho dos corpos de prova de acordo com as normas técnicas ASTM D-638 tipo IV para plásticos não rígidos, conforme mostrado na Figura 13.e. Como a resina epóxi apresenta propriedades adesivas intensas, inicialmente, o desmoldante Mould release QZ 13 BR foi aplicado na superfície interna do molde de alumínio para facilitar a remoção dos corpos de prova. A mistura no molde foi deixada em repouso por 5min, afim de minimizar os efeitos das microbolhas (SUSIN, 2010); e
3. o processamento de cura foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, os corpos foram colocados na estufa convectiva por 2 horas a 120°C, subsequentemente, foram deixados à temperatura ambiente por aproximadamente 3 horas. A segunda etapa foi dividida nas condições experimentais de tempo de pós-cura explicadas na Figura 21, deste modo, os corpos de prova foram submetidos a 150°C por 5 e 8 horas respectivamente (Figura 13.f). Nas Figuras 13.g, são mostradas as matrizes epóxi puras pós-curadas a 5 horas e Figura 13.h são mostradas as resinas epóxi puras pós-curadas por 8 horas.

De acordo com a literatura, para endurecer óleos vegetais epoxidados por meio de ligações cruzadas em cadeias com anidridos, é indispensável a utilização de um catalisador para acelerar a reação dando início à abertura do anel anidrido por reação com grupos hidroxilas (FISCH e HOFMANN, 1954).

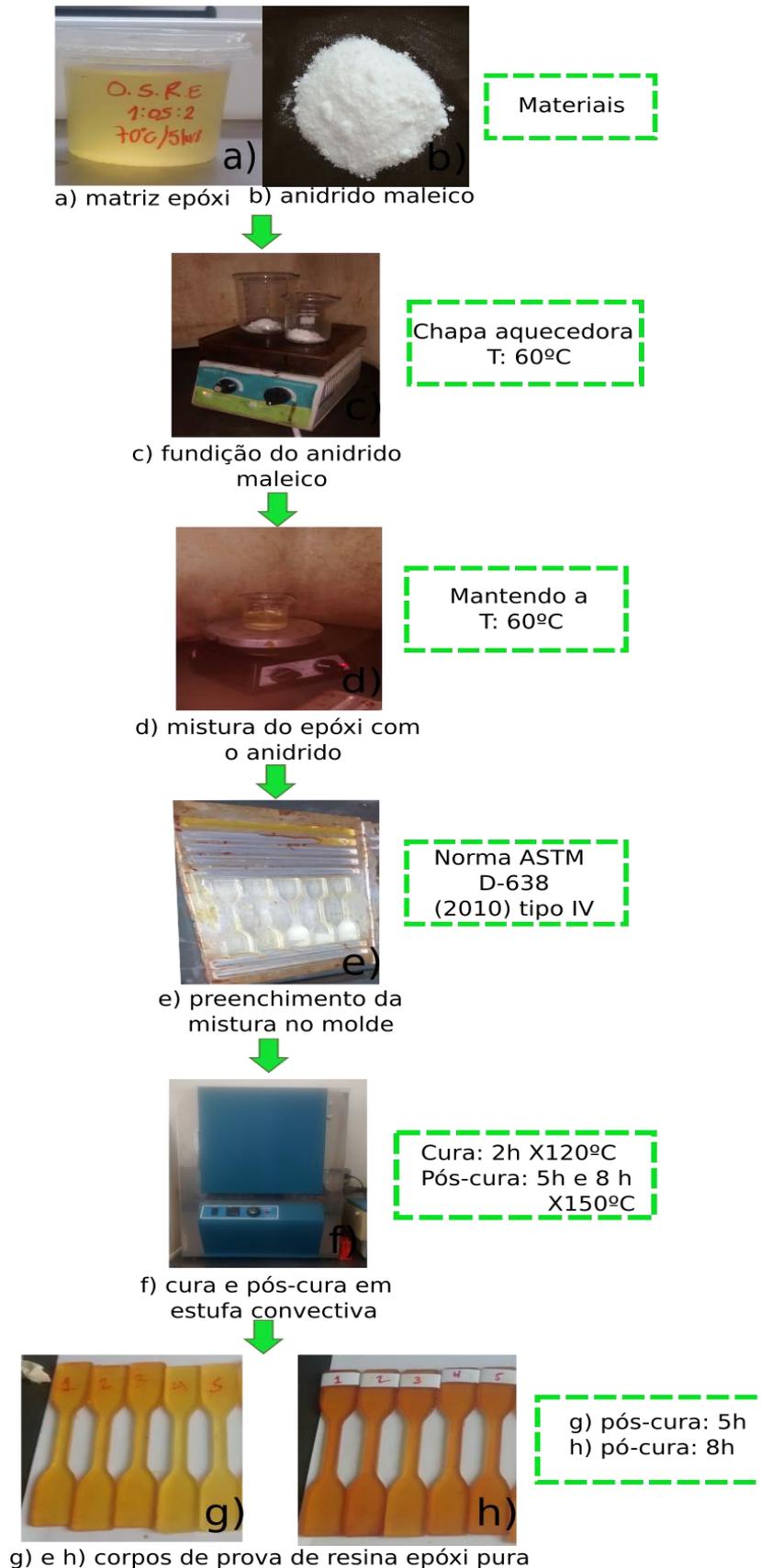


Figura 13- a) matriz epóxi a partir de óleo residual de soja, b) anidrido maleico, c) anidrido maleico fundido em chapa aquecedora a 60°C, d) mistura do óleo residual com o anidrido maleico na temperatura de 60°C, e) preenchimento da mistura no molde de alumínio, f) cura e pós-cura em estufa convectiva, g) e h) corpos de prova do epóxi puro.

No processo de reação de cura deste trabalho, não foi necessária a utilização de um catalisador para dar início à polimerização entre o óleo de soja residual epoxidado e o anidrido maleico. Uma possível explicação para este fenômeno é que o óleo vegetal de soja quando submetido ao processo de fritura sofre reações de hidrólise com a formação de ácidos graxos livres (FREIRE *et al.*, 2013). Estes ácidos graxos livres presentes no óleo de soja residual, possivelmente, são epoxidados durante a reação de epoxidação do óleo residual de soja com ácido peracético. Portanto, é importante ressaltar que os ácidos graxos livres têm a capacidade de atuar como iniciador de cura ao promover a abertura do anidrido maleico.

Um possível mecanismo de reação que ocorre durante a polimerização é mostrado na Figura 14.

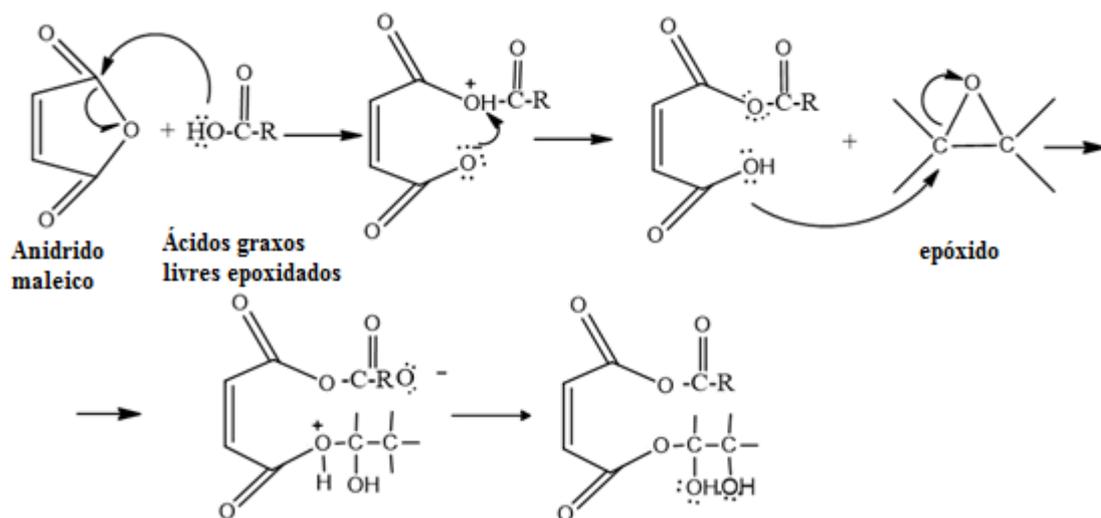


Figura 14-Mecanismo de reação óleo de soja residual epoxidado com anidrido maleico.

Esse mecanismo envolve a presença de ácidos graxos livres da resina epóxi, que atuam como iniciador, atacando o anidrido maleico fazendo com que o grupo anidrido seja aberto, produzindo um monoéster e um grupo ácido carboxílico. Seguidamente, o grupo ácido carboxílico reage com o grupo epóxi promovendo a abertura do anel oxirano, formando um diéster e um novo grupo hidroxila, iniciando assim as reações de cura com outras moléculas de anidrido e outras moléculas de epóxido, promovendo assim a polimerização.

3.3.2. Preparação da resina epóxi reforçado com borra de café

O processo de preparação dos compósitos reforçados com borra de café segue o procedimento descrito no trabalho de PRABHAKAR *et al.* (2015). Os corpos de prova C2, C3, C5, C6, C8, C9, C11 e C12 foram fabricados de acordo com as condições experimentais apresentadas na Tabela 5 seguindo os seguintes passos:

1. a quantidade desejada de borra de café em massa (Figura 15.c) e resina epoxi (Figura 15.d) foram misturadas em um recipiente sob agitação constante em um agitador mecânico durante 10 minutos, a temperatura ambiente (25°C), Figura 15.d,e Subsequentemente, a mistura foi submetida a banho ultrassom por 30 minutos com o objetivo de obter uma boa homogeneização ou dispersão das partículas de borra de café na matriz epóxi (Figura 15.e);
2. O agente de cura anidrido maleico (Figura 15.b) foi fundido a 60°C utilizando-se uma chapa aquecedora (Figura 15.f), após a fusão, foi adicionada a mistura da resina epóxi com o pó da borra de café, realizando-se agitação vigorosa com agitador magnético por mais 10 minutos, mantendo a temperatura a 60°C até obter uma mistura homogênea (Figura 15.g). A mistura foi realizada em uma capela, pois o agente de cura é uma substância nociva à saúde;
3. a mistura foi vertida no molde de alumínio contendo o desenho dos corpos de prova de acordo com as normas técnicas ASTM D-638 tipo I, conforme mostrado na Figura 15 h. Como a resina epóxi possui propriedades adesivas intensas, inicialmente, um desmoldante Mould release QZ 13 BR foi aplicado na superfície interna do molde de alumínio para facilitar a remoção dos corpos de prova. A mistura no molde foi deixada em repouso por 5 minutos, afim de minimizar os efeitos das bolhas de ar que ficam presentes na mistura (SUSIN, 2010); e
4. o tratamento térmico dos compósitos foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa os corpos de prova foram curados em uma estufa convectiva por 2 horas, a 120°C. Subsequentemente, foram deixados resfriar até temperatura ambiente, por 3 horas aproximadamente. A segunda etapa foi

dividida nas condições experimentais de tempo de pós-cura explicadas na Figura 11, deste modo, os corpos de prova foram submetidos a 150°C por 5 e 8 horas, respectivamente, conforme mostrado na Figura 15 i. Na Figura 15 j, são mostradas os corpos de prova dos compósitos.

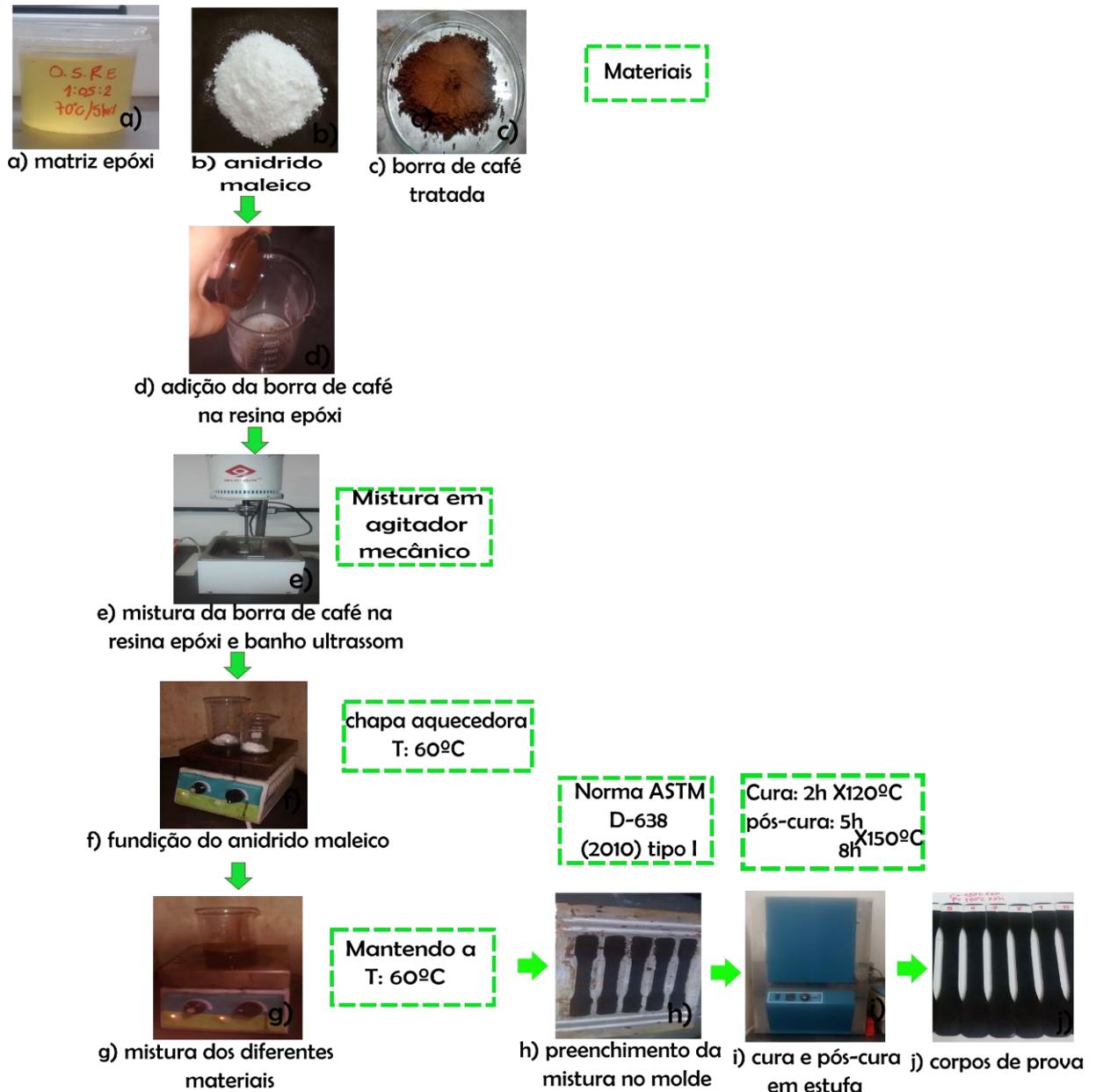


Figura 15- a) Resina epóxi a partir de óleo residual de soja, b) anidrido maleico, c) borra de café tratada e peneirada 200 mesh, d) adição da borra de café na resina epóxi, e) mistura da borra de café tratada com a resina epóxi e submetidos a banho ultrassom, f) anidrido maleico fundido na chapa aquecedora a 60°C g) mistura da borra de café, resina epóxi e anidrido maleico a 60°C, h) preenchimento da mistura no molde de alumínio i) ,cura e pós-cura em estufa convectiva, J) corpos de prova de compósitos reforçados.

3.4. Caracterização dos compósitos

A caracterização dos compósitos de matriz epóxi/borra de café foi realizada mediante análise térmica: por termogravimetria e análise de calorimetria diferencial de varredura, caracterização física: densidade aparente, porosidade e absorção de água; e caracterização mecânica: ensaio de tração e módulo de elasticidade.

3.4.1. Caracterização termica dos compositos e matriz polimérica

3.4.1.1. Análise por termogravimetria

O comportamento térmico das amostras de todos compósitos epóxis/BCT foi investigado por análise termogravimétrica e comparado com os comportamentos dos epóxis puros para avaliar os efeitos da presença da carga de BCT na estabilidade térmica dos compósitos e do processamento no polímero puro.

Os ensaios foram realizados em um equipamento Shimadzu DTG-60 (Japão). Os parâmetros de ensaio usados para a realização da análise foram os seguintes: faixa de temperatura de 25 a 600°C, 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.

3.4.1.2. Análise de calorimetria Diferencial de varredura (DSC)

O comportamento térmico dos materiais foi avaliado em um Calorímetro Diferencial de Varredura DSC-60 (Shimadzu, Japan). Aproximadamente 10 mg dos compósitos e da resina epóxi pura foram adicionados em cadinhos de alumínio selados, sendo submetidos a dois ciclos de temperatura. Primeiramente, foi realizada uma corrida em temperatura de 25 °C até 120 °C, mantendo 10 minutos isotérmico nesta temperatura (para apagar a história térmica), em seguida, foi realizado um resfriamento até -60 °C. A segunda corrida iniciou a partir de -60 °C até 300 °C para determinar a temperatura de transição vítrea. Nessa análise, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 20 °C/min sob atmosfera de nitrogênio (N₂) com fluxo de 50 mL/min.

3.4.2. Caracterização física dos compósitos e matriz epóxi

3.4.2.1. Densidade aparente

Neste trabalho, a densidade aparente foi determinada de acordo com a norma britânica BS 10545-3 (1997), por meio do princípio de Arquimedes. A densidade aparente pode ser calculada a partir da equação 3.

$$\rho_a = \frac{m_1}{v_1} \quad (3)$$

em que: ρ_a é a densidade aparente do material (g/cm^3), m_1 é a massa do corpo de prova seco (g), V_1 é o volume do corpo de prova dado pelo deslocamento de água (cm^3).

O volume V_1 (cm^3) é determinado pela Equação 4, considerando a densidade da água como sendo $1\text{g}/\text{cm}^3$;

$$v_1 = \frac{m_2 - m_3}{1\text{g}/\text{cm}^3} \quad (4)$$

em que: m_2 é a massa da amostra saturada com água (kg), m_3 é a massa da amostra totalmente submersa na água (kg).

As amostras inicialmente foram secas a 50°C por um período de 5 horas e pesadas antes de ser submersas em água. A saturação das amostras, pela penetração da água nos poros do material foi garantida por meio da aplicação de vácuo, utilizando uma estufa a vácuo, na qual as amostras submersas em béqueres permaneceram por um tempo de 24 horas a uma temperatura de 25°C . Para a análise da densidade aparente, foi utilizada uma balança analítica de precisão 0,001 da marca Marte modelo ATY 224 e foram utilizadas duas amostras de cada condição experimental.

3.4.2.2. Porosidade aparente

O cálculo da porosidade foi estabelecido pela norma Britânica BS 10545-3 (1997) por meio do princípio de Arquimedes. A Equação 5 determina a porosidade aparente em função da medição das massas das amostras secas, saturadas e submersas em água.

$$P_a = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_3} \quad (5)$$

em que: P_a a porosidade aparente, m_1 a massa do corpo de prova seco (g), m_2 a massa da amostra saturada com água (g) e m_3 a massa da amostra totalmente submersa na água (g).

3.4.2.3. Absorção de água

A absorção de água de um material é dada pelo 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 equação 6 foi utilizada para a determinação da absorção de água.

$$A_b = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (6)$$

em que: A_b é a absorção de água (%), m_1 é a massa do corpo de prova seco (g); e m_2 é a massa do corpo de prova saturado (g).

3.5. Caracterização mecânica: resistência à tração

O ensaio de resistência à tração dos compósitos foi realizado com o objetivo de determinar a resistência mecânica dos mesmos obtendo o limite de resistência

máxima, ou seja, a tensão máxima que o material suporta sem romper e o módulo de elasticidade dos compósitos.

Para a caracterização mecânica dos compósitos foi realizado um ensaio de tração para os diferentes corpos de prova produzidos de acordo com as condições experimentais apresentadas na Tabela 5. Os corpos de prova foram confeccionados segundo a norma ASTM D 638 (2010), sendo preparados dois tipos de corpos de prova: tipo IV para plásticos não rígidos (epóxi puro); e tipo I para compósitos reforçados. Este ensaio foi realizado no Centro de Inovação e Tecnologia em Compósitos (CITEC) da Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ), utilizando-se uma máquina universal de ensaios da Shimadzu, modelo AG-X Plus, com capacidade de 100 kN (Figura 16). As condições de velocidade de ensaio para o corpo de prova tipo I foi de 5 mm/min e para o corpo de prova tipo IV foi de 50 mm/min, a temperatura foi de 23 °C com uma umidade de 60%.



Figura 16-Máquina Universal de ensaios da Shimadzu, modelo AG-X Plus.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados experimentais obtidos na produção da resina epóxi a partir do óleo de soja residual, caracterização físico-química da borra de café com tratamento químico e sem tratamento e dos diferentes compósitos produzidos de acordo com as condições experimentais apresentadas na tabela 5.

4.1. Determinação das propriedades físico-químicas do óleo de soja residual e o óleo de soja residual epoxidado.

4.1.1. Determinação do índice de iodo e o teor de oxigênio oxirano

O índice de iodo é uma das propriedades mais importantes na caracterização dos óleos vegetais, usado 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. O valor de iodo do óleo de soja residual utilizado neste trabalho foi de 105,5 g I₂/100g de amostra, aproximadamente 20% abaixo do óleo de soja virgem (LAGE, 2015). Resultados similares no valor do índice de iodo (102,3 I₂/100g) do óleo de soja residual foram encontrados por BORUGADDA e VAIBHAV (2016).

CANESIN *et al.* (2014), avaliaram as propriedades físico-químicas do óleo de soja residual, o índice de iodo do óleo de soja utilizado apresentou uma diminuição de 11% em relação ao óleo de soja virgem. O baixo teor do índice de iodo no óleo residual é pela exposição a elevadas temperaturas e ao uso prolongado em frituras, degradando assim os ácidos graxos poli-insaturados (CANESIN *et al.*, 2014; SOARES *et al.*, 2005).

O valor de máximo de oxigênio oxirano é calculado pela equação (7), sendo O_{ot} o máximo teor de oxigênio oxirano do óleo, I_{vo} o índice de iodo do óleo, A_i o número atômico do iodo e A_o o número atômico do oxigênio.

$$O_{ot} = \left(\frac{\frac{I_{vo}}{2A_i}}{100 + \frac{I_{vo}}{2A_i}} \right) X A_o X 100 \quad (7)$$

A análise do teor de Oxigênio oxirano no óleo de soja residual e óleo de soja residual epoxidado indica o grau de eficiência do procedimento experimental, comparando o valor obtido com o valor de referência teórico. A equação (8) foi utilizada para o cálculo do percentual de conversão relativa do OO, onde O_o é o valor experimental e O_{om} é o valor teórico.

$$RC = 100X \left(\frac{O_o}{O_{om}} \right) \quad (8)$$

A equação (9) foi utilizada para calcular o percentual de conversão de ligações duplas, onde vi_o é o índice de iodo do óleo de soja e vi_f é o índice de iodo do óleo epoxidado experimental.

$$DBC = 100X \left(\frac{V_{io} - V_{if}}{V_{io}} \right) \quad (9)$$

O índice de iodo no óleo de soja residual apresentou uma redução significativa depois do processo de epoxidação mostrando um valor de 2,61 g I₂/100g de amostra, indicando a eficiência da reação, diminuindo assim o número de ligações duplas (C=C) (SHAGAL *et al.*, 2013). Este resultado implica em uma conversão de ligações duplas de 97,5%, apresentando um 5,65 % de teor de oxigênio oxirano. BORUGADA e VAIBHAV (2016) e LI e WANG (2015) em seus estudos de epoxidação do óleo de soja residual encontraram valores similares (5,4% e 5,407%) de teor de oxigênio oxirano aos encontrados neste trabalho.

Carbonell e colaboradores (2015) realizaram a epoxidação pelo método convencional de óleo de semente de algodão com um índice de iodo de 107g I₂/100g de amostra e obtiveram um teor de oxigênio oxirano de 5,32%. Esse valor é similar ao

encontrado na epoxidação do óleo de soja residual no presente trabalho (5,65%) e ligeiramente inferior quando comparado com ao óleo de soja convencional (LAGE,2015) epoxidado (ESO). Os autores sugeriram que o óleo de semente de algodão pode competir com ESO para aplicações semelhantes (resina termoendurecível flexível, plastificante, aditivo para epóxi de alta rigidez entre outros). Uma vez que o teor de oxigênio oxirano obtido no presente trabalho é semelhante ao descrito para óleo de algodão epoxidado, sugere-se que esse também seja uma matéria prima alternativa ambientalmente correta na substituição da resina epóxi comercial.

4.2. Determinação da viscosidade

Na tabela 6 são apresentados os valores obtidos das viscosidades de óleo de soja residual e óleo de soja residual epoxidado.

Tabela 5- Valores de viscosidade dinâmica, densidade e viscosidade cinemática para os 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 residual	915	50	50,8	54,6	55,4
Óleo de soja residual epoxidado.	370	302,7	297,9	342,4	347,8

Pode ser observado na tabela 6 que 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 mais polar (CAMPANELLA *et al.*, 2009).

4.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Na Figura 17, mostra-se o espectro em infravermelho comparativo entre o óleo de soja residual e o óleo de soja residual epoxidado.

Espectroscopia FTIR é uma técnica adequada e sensível para monitorizar o processo de epoxidação dos óleos vegetais, confirmando a formação do grupo epóxi, além disso, esta análise permite identificar reações colaterais (abertura do anel epóxi) (LEE *et al.*, 2009).

A partir da Figura 17, pode ser observado inicialmente que o óleo de soja residual não apresenta o pico correspondente à ligação dupla (c=c) na faixa de 3005 cm^{-1} . Isto pode estar relacionado ao tratamento térmico ao que foi submetido o óleo de soja virgem, degradando assim os ácidos graxos poli-insaturados (TANAMATI *et al.*, 2010). Na análise do espectro FTIR do óleo de soja residual epoxidado pode ser observado claramente o estiramento do pico na faixa de 817 cm^{-1} correspondente à ligação (c-o-c) dos grupos epóxidos.

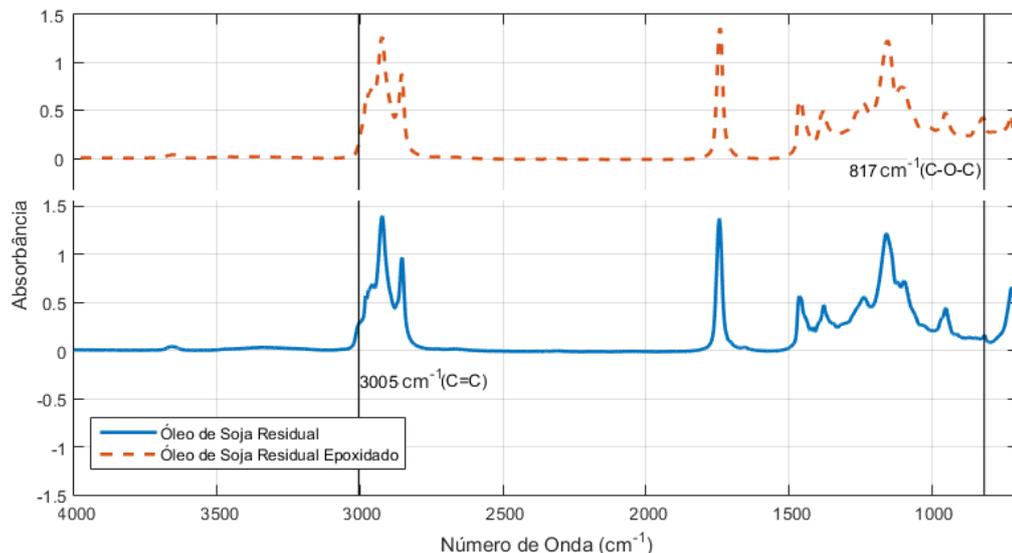


Figura 17-Espectros comparativos obtidos em Infravermelho para o óleo de soja residual e para o óleo de soja residual epoxidado.

4.4. Caracterização da borra de café

A seguir nas subseções 4.4.1 e 4.4.2, são mostrados os resultados da caracterização química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e análise termogravimétrica da borra de café sem tratamento e tratada.

4.4.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

As fibras vegetais são compostas principalmente de celulose, hemicelulose e lignina e estas, por sua vez, são os componentes majoritários da parede celular. A celulose é formada por unidades de celobiose que se repetem de forma linear e organizada formando estruturas cristalinas responsáveis pela resistência da fibra. A hemicelulose preenche as fibrilas formadas pela celulose e é composta por vários açúcares adquirindo um caráter hidrofílico. A lignina é constituída por grupos aromáticos contendo radicais hidroxilas que podem se ligar a hemicelulose formando redes hidrofílicas que podem ser removidas com soluções básicas. Logo, aumentar o teor de celulose é a chave para aumentar a resistência das fibras (KIM E NETRAVALI, 2010).

O efeito do tratamento do peróxido alcalino na estrutura química da borra de café foi analisado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Na Figura 18, são mostrados os espectros de absorção da borra de café sem tratamento e da borra de café tratada.

É possível observar na Figura 18, para a BCST bandas de absorção situadas entre 3000 e 3400 cm^{-1} associadas com os grupos hidroxila (-OH) dos materiais lignocelulósicos como a celulose, hemicelulose e lignina (GARCIA-GARCIA *et al.*, 2015). Em 2851-2920 cm^{-1} observam-se bandas de absorção correspondentes a ligações do tipo C-H atribuídas à presença de cafeína e lipídios (CRAIG *et al.* 2012). Em 1742 cm^{-1} bandas referentes aos grupos carbonilas (C=O) no grupo éster de triglicéridos em lipídios (gordura) (CRAIG *et al.* 2012) ; 1514 cm^{-1} ligações C=C de anéis aromáticos da lignina (XIAO, SUN, e SUN, 2001).

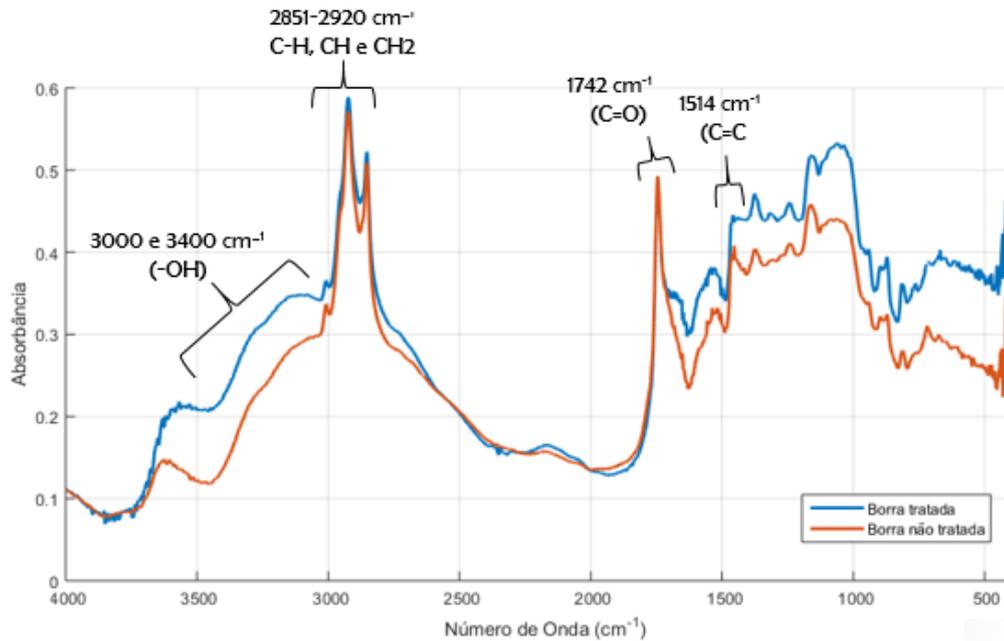


Figura 18- Espectro FTIR da borra de café sem tratamento (BCST) e da borra de café tratada (BCT).

No espectro de FTIR obtido para a BCT com peróxido de hidrogênio alcalino na Figura 18, não foi observado uma modificação significativa nas bandas de absorção referentes aos grupos hidroxila (O-H), anéis aromáticos (1514 cm^{-1}) e as carbonilas (1742 cm^{-1}) em relação a BCST. Uma possível explicação deste resultado é que o tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino demonstrou pouca influência na fibra de borra de café. No entanto, visto que a análise de infravermelho não mostra mudanças significativas, recomenda-se realizar outras análises como a determinação do teor de extrativos totais, teor de cinzas e teor de lignina Klason antes e depois do tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para determinar com maior exatidão a influência do tratamento químico.

4.4.2. Caracterização térmica da borra de café

4.4.2.1. Análise termogravimétrica da fibra de borra de café sem tratamento e borra de café tratada

O desempenho térmico da borra de café sem tratamento (BCST) e a borra de café tratada (BCT) pode ser avaliado nas Figuras 19 e 20. Consecutivamente, na Tabela 9, apresentam-se os percentuais de perda de massa e as temperaturas de

degradação representadas em diferentes estágios do aquecimento da fibra tratada e não tratada.

Observando as curvas de TGA e DTGA nas Figuras 19 e 20, respectivamente, a degradação foi dividida em 5 estágios para as fibras de BCST. Inicialmente, observa-se uma perda de massa de 7,6% na faixa de 26-140°C associada à evaporação da água e materiais voláteis contidos na fibra. No segundo estágio, a degradação começa por volta de 230°C até aproximadamente 344°C no qual ocorre uma perda de 35 %. Este segundo estágio está relacionado com a despolimerização térmica da hemicelulose (BALLESTEROS *et al.*, 2014; GARCIA-GARCIA *et al.*, 2015). O terceiro estágio entre 344-380°C com perda de 11,7% de perda de massa está relacionado com a degradação da celulose (DJILANI *et al.*, 2012; GARCIA-GARCIA *et al.*, 2015). O quarto estágio de degradação encontra-se entre 380°C-440°C com perda de massa de 13 %, devido principalmente a degradação da celulose e lignina (GARCIA-GARCIA *et al.*, 2015; PLAZA, *et al.*, 2012). O último estágio de degradação começa a partir dos 440°C onde ocorre a degradação máxima da lignina (GARCIA-GARCIA *et al.*, 2015). A temperatura final do experimento foi de 600°C, a massa das fibras, em forma de resíduo, reduziu-se 23,8% da massa inicial (ver Tabela 9).

A degradação da fibra de BCT ocorreu em quatro estágios. O primeiro, assim como para a BCST, é relacionado à perda de umidade e materiais voláteis com perda de massa de 10,7%. No segundo estágio, a degradação térmica começa por volta de 210°C até 364°C com uma perda de massa de 49,7%, sendo esta fase atribuída à decomposição da hemicelulose (GARCIA-GARCIA *et al.*, 2015; MUSSATTO *et al.*, 2011). O terceiro estágio começa entre 364°C-439°C, com perda de massa de 16 %, relacionada à degradação da celulose e lignina (GARCIA-GARCIA *et al.*, 2015; PLAZA *et al.*, 2012). O último estágio de degradação começa a partir dos 439°C, no qual ocorre a degradação máxima da lignina (GARCIA-GARCIA *et al.*, 2015). Nesta amostra à temperatura de 600°C, restou 17% de resíduos (ver Tabela 7).

Em resumo, de acordo com os resultados pode-se observar que no primeiro estágio, a BCT apresentou maior perda de massa, 10,54%, em relação a BCST 7,6%. Este fato pode estar relacionado ao menor tamanho da partícula (200 mesh) da BCT devido à respectiva maior área de contato que permite a evaporação da água de maneira mais rápida, uma vez que as moléculas de água estão mais expostas ao calor (APRELINI, 2016). É observado também que, no segundo estágio, ocorre uma

diminuição na estabilidade térmica da fibra de BCT, uma vez que a curva se desloca para esquerda em 20°C. Esse comportamento pode ser justificado pela remoção parcial da lignina e compostos amorfos presentes na superfície da fibra (BELTRAMI *et al.*, 2014). O material removido com o tratamento químico com peróxido de hidrogênio alcalino parece ser o responsável pela menor quantidade de resíduos presentes na BCT (17%) em comparação com a BCST (23,8%).

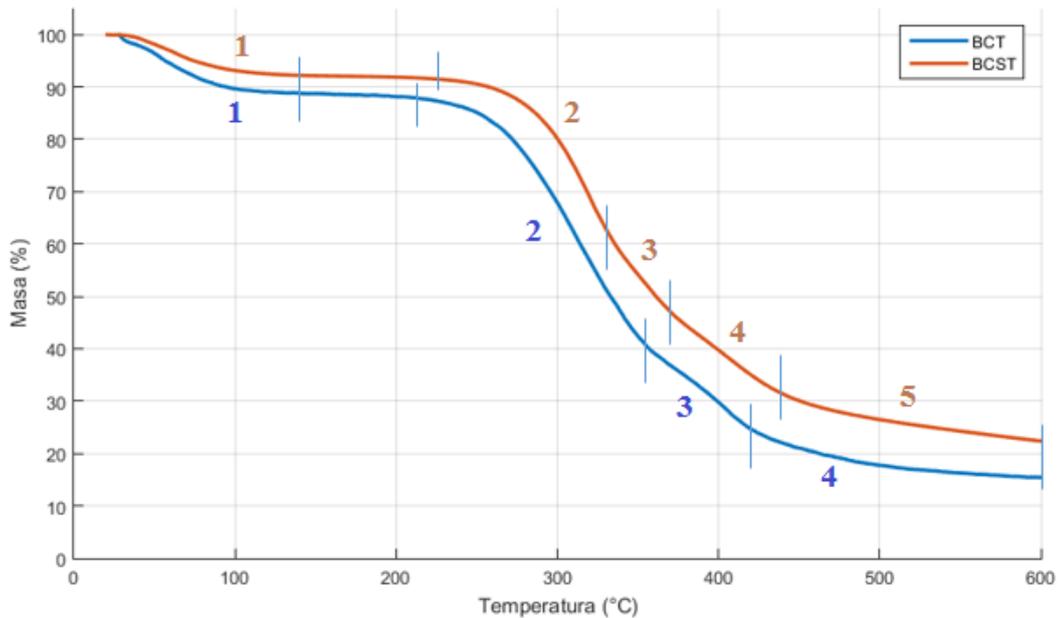


Figura 19-Curva termogravimétrica das fibras de BCST e BCT.

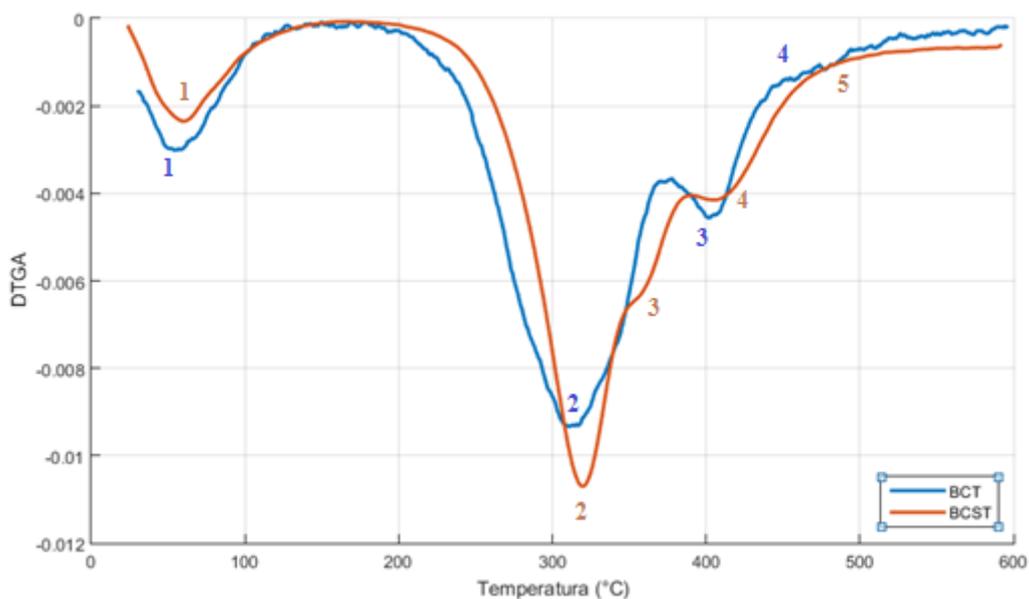


Figura 20-Curva DTGA para BCST e BCT.

Tabela 6-Dados obtidos por meio das curvas TG, com perdas de massa na curva TG (M), nos respectivos intervalos de temperatura (DT) e as temperaturas de degradação máxima obtidas pela curva diferencial (T_{max}).

MATERIAL	T_{max} (°C)	DT (°C)	Massa (%)	Resíduo (%)
BCST	60,5	26-140	7,6	23,8
	319	230-344	35	
	348	344-380	11,7	
	403	380-440	13	
		440-600	8,9	
			$\Sigma= 76,2$	
BCT	52,4	26-140	10,7	17
	312	210-364	49,7	
	405	364-439	16	
		439-600	6,6	
			$\Sigma= 83$	

4.4.3. Caracterização dos compósitos

A seguir, são apresentados os resultados obtidos da caracterização térmica, mecânica e física dos diferentes compósitos produzidos de acordo com as condições experimentais apresentadas na Tabela 5.

4.4.3.1. Caracterização térmica

A caracterização térmica da resina epóxi pura e dos compósitos de matriz epóxi/borra café produzidos em diferentes condições foram analisadas por termogravimetria e análise de Calorimetria Diferencial de Varredura.

4.4.3.1.1. Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas dos diferentes compósitos obtidos são apresentadas nas Figuras 21 e 22.

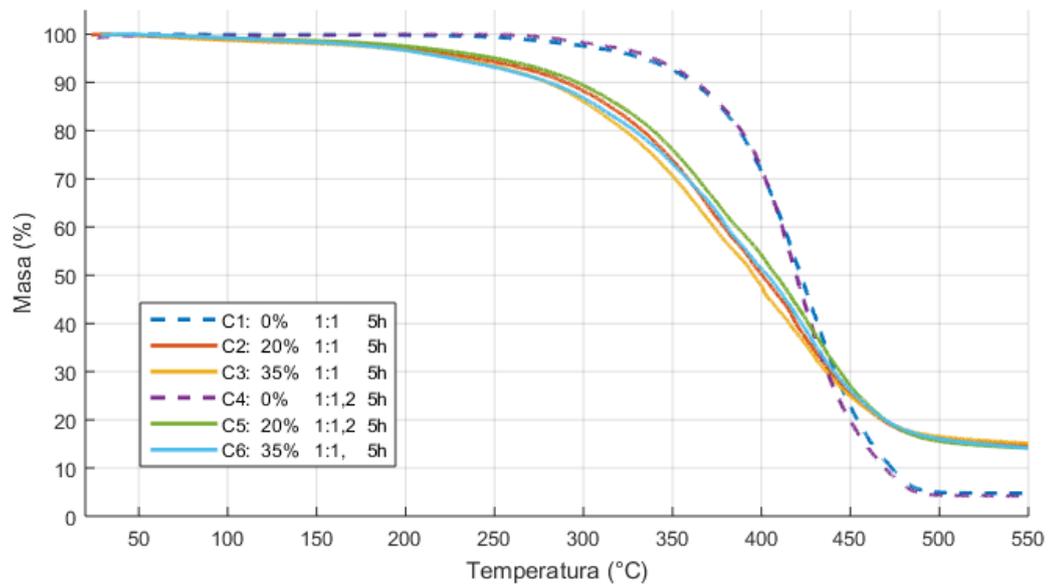


Figura 21-Curva TGA para os sistemas epóxis C1, C2, C3, C4, C5 e C6 com 5 h de pós-cura.

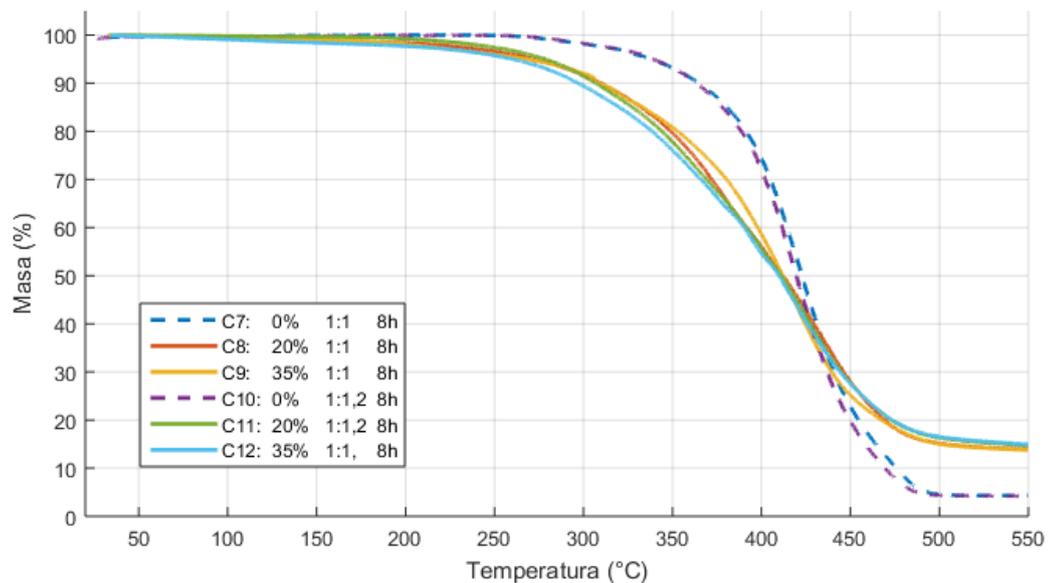


Figura 22-Curva TGA para os sistemas epóxis C7, C8, C9, C10, C11, C12 com 8 h de pós-cura.

De acordo com as curvas termogravimétricas das resinas epóxi apresentadas na Figura 21 e na Figura 22, pode-se concluir que as resinas C1, C4, C7 e C10 apresentaram temperaturas de degradação aproximadamente entre 280°C-500°C com uma perda mássica de 96% atribuída à degradação da cadeia polimérica, e 5% de resíduos para todas as amostras. Os valores máximos obtidos nas curvas de DTGA seguem a seguinte ordem C1 (421,46°C), C2 (417,32°C), C7 (420,44°C), C10 (416,52

°C). Estes valores são similares aos encontrados na literatura para resinas epóxi a partir de óleo soja vegetal (GERBASE *et al.*, 2002; KARGER *et al.*, 2014). Compósitos de resina epóxi produzidos em diferentes condições experimentais não apresentaram diferenças significativas na estabilidade térmica entre eles, nem foi observada uma perda de massa inicial atribuída à temperatura de ebulição do anidrido maleico (202°C), indicando que todas as amostras apresentaram uma reação de cura completa.

Dos termogramas referentes às curvas de perda de massa dos compósitos C2, C3, C5, C6, C8, C9, C11, C12 (ver Figuras 21 e 22), nota-se que a estabilidade térmica dos compósitos em todas as composições obtidas foi inferior das resinas epóxi C1, C4, C7 e C10. Este comportamento já era esperado uma vez que a resistência térmica da BCT é inferior à do polímero.

Para os compósitos C2, C3, C5 e C6, não foram encontradas diferenças entre eles, apresentando uma degradação térmica por volta de 150°C com uma perda mássica de aproximadamente 81,59%. Este fato é devido à degradação térmica de hemicelulose, celulose e lignina juntamente com a matriz polimérica. Por outro lado, nos compósitos C8, C9, C11 e C12 pode-se observar na Figura 22 que houve um aumento na temperatura de degradação destes compósitos começando por volta de 200°C com uma perda mássica de 83,096%. O incremento na estabilidade térmica dos compósitos é devido a que estes foram submetidos a um processo de pós-cura mais longo. A estabilização térmica ocorre em torno de 500°C.

4.4.3.1.2. Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A partir da análise DSC foi determinada a temperatura de transição vítrea (T_g) de cada um dos compósitos produzidos. A determinação da T_g em materiais compósitos fornece informação sobre o grau de adesão das partículas com a matriz e, por conseguinte, a existência de interface matriz-partícula. Portanto, espera-se que, com uma forte interação entre fibras e matriz, haja restrição das cadeias moleculares localizadas na região interfacial, causando um aumento da temperatura de transição vítrea (DUTRA *et al.*, 2000; JÚNIOR *et al.*, 2012).

Na Tabela 8, podem ser vistos os valores da temperatura de transição vítrea dos compósitos produzidos de acordo as condições experimentais apresentadas na tabela 5.

Tabela 7- Temperaturas de transição vítrea (Tg) dos compósitos produzidos.

Codificação	Compósito	Tg(°C)
C1	0% BCT-1:1-5h	-7,01
C2	20% BCT-1:1-5h	-1,15
C3	35% BCT-1:1-5h	3,39
C4	0% BCT-1:1,2-5h	-5,88
C5	20% BCT-1:1,2-5h	-3,69
C6	35% BCT-1:1,2-5h	7,31
C7	0% BCT-1:1-8h	-8,53
C8	20% BCT-1:1-8h	-0,91
C9	35% BCT-1:1-8h	11,32
C10	0% BCT-1:1,2-8h	-7,39
C11	20% BCT-1:1,2-8h	-2,49
C12	35% BCT-1:1,2-8h	14,92

Da Tabela 8 é possível observar um aumento na temperatura transição vítrea dos compósitos C2 e C3 com teor de 20% e 35% de borra de café, quando comparados com os compósitos C1 com 0% de borra de café. O valor da Tg variou de -7,01°C para -1,15°C e 3,39°C, respectivamente. O aumento dos valores da Tg está relacionado com a incorporação das fibras na resina epóxi, reduzindo a mobilidade das cadeias, mostrando uma forte ligação interfacial entre a matriz epóxi e a borra de café.

A produção dos compósitos C1, C2 e C3 foi realizada utilizando uma relação estequiométrica 1:1 de epóxi/anidrido maleico e submetidos a pós-cura por 5 horas. Do mesmo modo que C2 e C3, os compósitos C8 e C9 mostraram um aumento na transição vítrea quando incorporados 20% e 35% de borra de café em relação ao compósito C7, o valor da Tg mudou de -8,53°C para -0,91 °C e 11,37°C respectivamente. Porém, pode ser observado que compósitos reforçados com borra de café C8 e C9 apresentaram valores de Tg mais elevados que compósitos C2 e C3. Os compósitos C7, C8 e C9 foram produzidos com uma razão estequiométrica de 1:1 epóxi-anidrido e com um tempo de pós-cura de 8 horas. O aumento da temperatura de transição vítrea dos compósitos C8 e C9 pode estar associado ao fato de que com o aumento do tempo de pós-cura o anidrido maleico continua reagindo com os grupos epóxido aumentando a densidade de reticulação (HONG et al., 2011)

Os compósitos C5, C6, C11 e C12 foram produzidos com uma razão estequiométrica 1:1,2 epóxi-anidrido e submetidos a tempos de pós-cura diferentes, C5 e C6 de 5 horas, e C11 e C12 de 8 horas. Da mesma forma que os compósitos C2, C3, C8 e C9, estes compósitos apresentaram valores de Tg maiores quando incorporadas as partículas de borra de café em relação dos compósitos de matriz epóxi pura, C4 e C10. Os valores da Tg variaram de -5,88°C a -3,69 °C e 7,31 °C para compósitos C4, C5 e C6 respectivamente, e para compósitos C10, C11 e C12 a variação da Tg foi respectivamente de -7,39, -2,49 e 14,92. Além disso, também pode ser observado que o tempo pós-cura mais longo de 8 horas promoveu o aumento na Tg para compósitos C11 e C12.

Observa-se que o valor da Tg dos compósitos produzidos com 35% de carga de borra de café aumenta com o incremento da relação estequiométrica epóxi-anidrido de 1:1 para 1:1,2. Os valores da Tg mudam de 3,39°C a 7,31°C para compósitos C3 e C6 e de 11,32 °C a 14, 92 °C para compósitos C9 e C12. Este aumento da transição vítrea dos compósitos pode ter contribuído à maior formação de densidade de reticulação da matriz polimérica com o aumento da quantidade de anidrido maleico (LACERDA *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2005).

Os termogramas das análises de DSC dos compósitos estão apresentados nos anexos A-L.

4.4.4. Caracterização física dos compósitos

Os resultados da análise de variância (ANOVA) são apresentados na Tabela 9, realizada no software Minitab 17 para a média da variável resposta absorção de água, densidade e porosidade, determinadas para as matrizes de resina epóxi pura e resinas epóxi reforçadas com borra de café.

Os p-valores indicam quais efeitos no sistema são estatisticamente significativos. Se o p-valor é menor ou igual a 0,05 (5%) o efeito é considerado significativo em um nível de confiabilidade de 95% (WERKEMA; e AGUIAR, 1996). O valor de R² ajustado indica se o modelo ajustou-se adequadamente, quanto mais próximo de 1 ou de (100%) melhor é a qualidade da equação ajustada aos dados.

Tabela 8- Resultado da análise de variância para a densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água.

Anova	P-valores			
	Fatores experimentais	Densidade aparente	Porosidade aparente	Absorção de água
Fatores Principais	Tempo de pós-cura	0,284	<u>0,002</u>	<u>0,001</u>
	Anidrido maleico	0,065	<u>0,000</u>	<u>0,000</u>
	Adição da borra de café	<u>0,000</u>	<u>0,000</u>	<u>0,000</u>
Interação de fatores	Tempo de pós-cura*anidrido maleico	0,250	<u>0,026</u>	<u>0,018</u>
	Tempo de pós-cura*adição de café	0,316	<u>0,004</u>	<u>0,003</u>
	Anidrido*adição de café	0,428	<u>0,000</u>	<u>0,000</u>
	Tempo de pós-cura*anidrido maleico*adição de café	<u>0,012</u>	<u>0,026</u>	<u>0,014</u>
	R ² (adj)	94,44%	98,06%	98,06%

Quando um ou mais efeitos de interação são significativos, os fatores que interagem devem ser considerados conjuntamente (DRUMOND *et al.*, 1993). Os valores sublinhados na Tabela 9 correspondem as condições que serão avaliadas e representadas nos gráficos de efeitos subsequentemente.

4.4.4.1. Densidade aparente

Na Tabela 10 são apresentados os resultados médios referentes a densidade aparente (Densidadeap); desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) dos compósitos de matriz epóxi a partir do óleo de soja residual e compósitos reforçados com borra de café.

Pode ser observado inicialmente que a densidade de todos compósitos produzidos com diferentes condições experimentais apresentados na Tabela 5, exibiu um aumento com a crescente adição das cargas de borra de café em comparação com a matriz epóxi pura. O aumento na densidade dos compósitos era esperado, pois as partículas de borra de café apresentam densidade maior do que a a matriz epóxi pura. Comportamentos semelhantes foram observados por DEVIREDDY e BISWAS, (2016); OJHA *et al.* 2014; ABDUL *et al.* (2013); ROMANZINI *et al.* (2013), que relataram que a densidade dos compósitos era maior à medida que a incorporação das fibras era aumentada na matriz.

Tabela 9-Resultado para a densidade aparente em compósitos de matriz epóxi/borra de café.

Fatores experimentais				Densidade aparente (g/cm ³)	DP	CV (%)
Tempo de pós-cura (h)	Anidrido maleico	Adição de café	Codificação			
5	1:1	0	C1	1,039	0,0150	1,44
		20	C2	1,091	0,0018	0,165
		35	C3	1,120	0,0009	0,08
5	1:1,2	0	C4	1,030	0,0079	0,76
		20	C5	1,110	0,0184	1,65
		35	C6	1,120	0,0174	1,55
8	1:1	0	C7	1,020	0,0051	0,5
		20	C8	1,099	0,0039	0,35
		35	C9	1,131	0,0100	0,88
8	1:1,2	0	C10	1,057	0,0007	0,06
		20	C11	1,097	0,0030	0,27
		35	C12	1,134	0,0015	0,13

Na Tabela 9, mostram-se os resultados da análise de variância (ANOVA) para a média da variável resposta densidade, os fatores principais tempo de pós-cura, anidrido maleico foram não significativos apresentando p-valores >0,05, o fator adição de café mostrou-se significativo exibindo p-valor 0,000. A interação de terceira ordem, tempo de pós-cura, anidrido maleico e adição de café foi significativa mostrando p-valor 0,012.

Na Figura 23 é mostrado o gráfico 4 em 1 da probabilidade normal para a densidade aparente dos compósitos.

O comportamento dos resíduos apresentados na Figura 23 mostra-se adequado às condições de normalidade do experimento mostrando distribuição normal com media próxima de zero (Figura 23.a, c), variância constante (Figura 23.b) e independência dos valores (Figura 23.d). O valor do R2 ajustado de 94,4% exibido na Tabela 9 garante a qualidade de ajuste do modelo para os dados de densidade aparente.

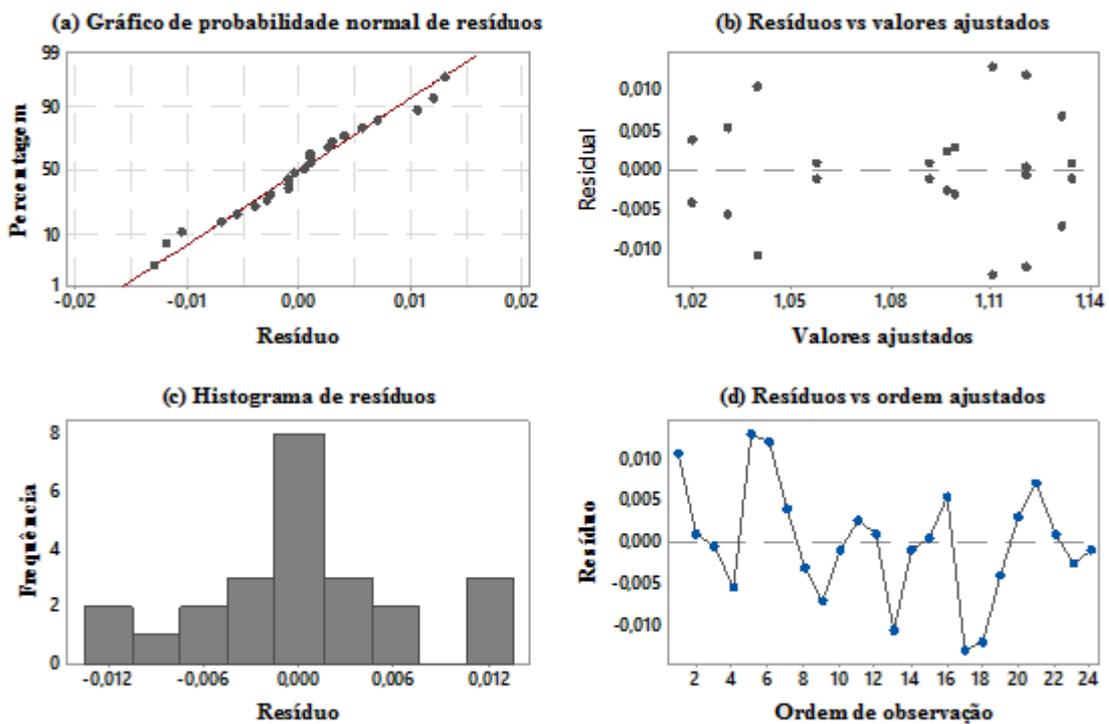


Figura 23- Gráficos de resíduos para a média de densidade aparente probabilidade normal (a), resíduos versus valores ajustados (b), histograma (c) e resíduos versus ordem dos dados.

De acordo com WERKEMA e AGUIAR (1996), somente os fatores significativos de ordem superior devem ser analisados. Assim somente os efeitos de interações serão discutidos. Na Figura 24 exibe-se o gráfico do efeito da interação entre os fatores tempo de pós-cura, anidrido maleico e adição de borra de café sobre a densidade aparente dos compósitos.

A interação tempo de pós-cura e anidrido maleico (ver Figura 24. a) mostra que a densidade aparente dos compósitos obtidos com uma razão estequiométrica maior de anidrido maleico 1:1,2 e um tempo de pós-cura de 8 horas, foi maior em comparação com os compósitos pos-curados a 5 horas com a mesma quantidade de

anidrido maleico. O aumento da densidade aparente está relacionado com o aumento da densidade de reticulação dos compósitos.

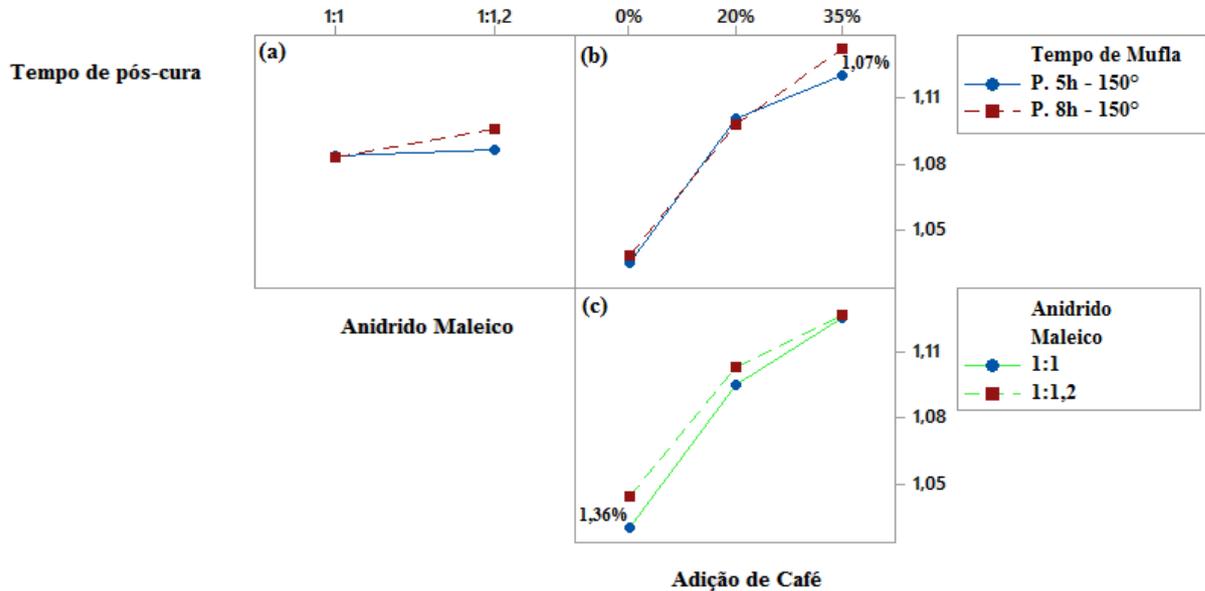


Figura 24-Gráfico de interação dos fatores Tempo de pós-cura, anidrido maleico e adição de borra de café sobre a média da densidade aparente dos compósitos.

A interação tempo de pós-cura e anidrido maleico (Figura 24 a) mostra que a densidade aparente dos compósitos obtidos com uma razão estequiométrica maior de anidrido maleico 1:1,2 e um tempo de pós-cura de 8 horas, foi maior em comparação com os compósitos pós-curados a 5 horas com a mesma quantidade de anidrido maleico. O aumento da densidade aparente esta relacionado com o aumento da densidade de reticulação dos compósitos.

Na Figura 24 b é revelado um aumento da densidade aparente dos compósitos reforçados com a fibra, quando comparado com a matriz epóxi pura. Este aumento é devido ao alto percentual de partículas utilizado e a densidade maior da partícula de borra de café. Além disso, pode ser observado que a temperatura de pós-cura não desempenhou influência significativa na densidade aparente para os compósitos produzidos com 20% de carga de borra de café. No entanto, para os compósitos com uma porcentagem de carga maior que 35% de borra de café e um tempo de pós-cura de 8 horas foi observado um aumento na densidade aparente de 1,07%.

É possível observar na Figura 24.c a influência do anidrido maleico na densidade aparente da resina epóxi pura, quando utilizada uma relação

estequiométrica de 1:1,2, apresentando um aumento percentual médio de 1,36% em relação a matriz epóxi curada com 1:1 de anidrido maleico. Este fato pode estar relacionado ao aumento de ligações cruzadas entre a resina epóxi e o anidrido maleico. De acordo com o trabalho de GERBASE *et al.* (2002) utilizando maior quantidade de anidrido na relação estequiométrica resina/anidrido, pode-se obter um grau de reticulação maior no sistema. Ademais é possível observar que compósitos produzidos com 20% de carga e uma concentração maior que 1,2 de anidrido maleico apresentaram densidade aparente maior. Para os compósitos com um teor de carga de 35% de borra de café não foram observadas diferenças significativas em relação a concentração do anidrido maleico.

4.4.4.2. Porosidade

A determinação da porosidade aparente nos materiais compósitos é de relevância, pois a presença de poros pode gerar concentradores de tensões que, por sua vez, podem influenciar nas propriedades do material.

Na Tabela 11 apresenta-se a média dos resultados de porosidade aparente (%); desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) dos compósitos de matriz epóxi a partir do óleo de soja residual e compósitos reforçados com borra de café.

A partir da Tabela 11, pode-se observar um aumento da porosidade aparente para cada um dos compósitos obtidos com a incorporação das partículas de borra de café, quando comparados com a matriz epóxi pura. Este comportamento dos compósitos reforçados era esperado devido ao aumento da quantidade de fibras na resina epóxi promover um aumento de espaços vazios no material. Outros estudos também mostraram que a porosidade aumenta com o incremento de fibra no compósito (ABDUL *et al.*, 2013; ALAMRI e LOW, 2013).

Os resultados da análise de variância (ANOVA) para a média da variável resposta porosidade são exibidos na Tabela 9. Todos os fatores experimentais principais analisados apresentaram efeitos significativos sobre a porosidade aparente dos compósitos, exibindo p-valores de 0,002, 0,000, 0,000. Os fatores experimentais de segunda ordem tempo de pós-cura e anidrido maleico, tempo de pós-cura e adição de café e finalmente anidrido e adição de café, mostraram efeito significativo exibindo p-valores 0,026, 0,004, 0,000 respectivamente. A interação de terceira ordem tempo

de pós-cura, anidrido maleico e adição de café exibiu efeito significativo mostrando P-valor 0,026.

Tabela 10-Resultados para a porosidade aparente em compósitos de matriz epóxi/borra de café.

Fatores experimentais				Porosidade aparente (%)	DP	CV (%)
Tempo de pós-cura (h)	Anidrido maleico	Adição de café	Codificação			
5	1:1	0	C1	0,405	0,0181	4,47
		20	C2	1,967	0,1746	8,87
		35	C3	2,056	0,1343	6,532
5	1:1,2	0	C4	0,510	0,0416	8,16
		20	C5	1,473	0,0228	1,55
		35	C6	1,621	0,0252	1,55
8	1:1	0	C7	0,478	0,0003	0,062
		20	C8	1,628	0,0582	3,57
		35	C9	1,639	0,1500	9,15
8	1:1,2	0	C10	0,550	0,0073	1,33
		20	C11	1,214	0,0525	4,32
		35	C12	1,682	0,0704	4,18

Na Figura 25 é mostrado o gráfico 4 em 1 da probabilidade normal para a densidade aparente dos compósitos.

Os pontos distribuídos ao longo da reta no gráfico de probabilidade normal da Figura 25.a e o valor de 98,06% obtido para o R2 mostrado na Tabela 9 garantem, respectivamente, as condições de normalidade e ajuste adequado de dados para a porosidade aparente dos compósitos.

A Figura 26 exibe o gráfico do efeito da interação entre os fatores Tempo de pós-cura*Anidrido maleico*Adição de café sobre a média da porosidade aparente dos compósitos.

A relação entre o tempo de pós-cura e o anidrido maleico, mostrados na Figura 26.a, revelam que compósitos com uma proporção molar de 1:1 de anidrido maleico e um tempo de pós-cura de 8 horas apresentaram uma diminuição percentual média de 18,25% na porosidade aparente, quando comparados com os compósitos pós-curados a 5 horas. Este fato é devido a que, com o aumento do tempo de pós-cura, que faz com que o anidrido maleico continue reagindo com os grupos epóxido, forma-

se uma estrutura mais reticulada e, portanto, cria-se menos vazios na interface fibra-matriz.

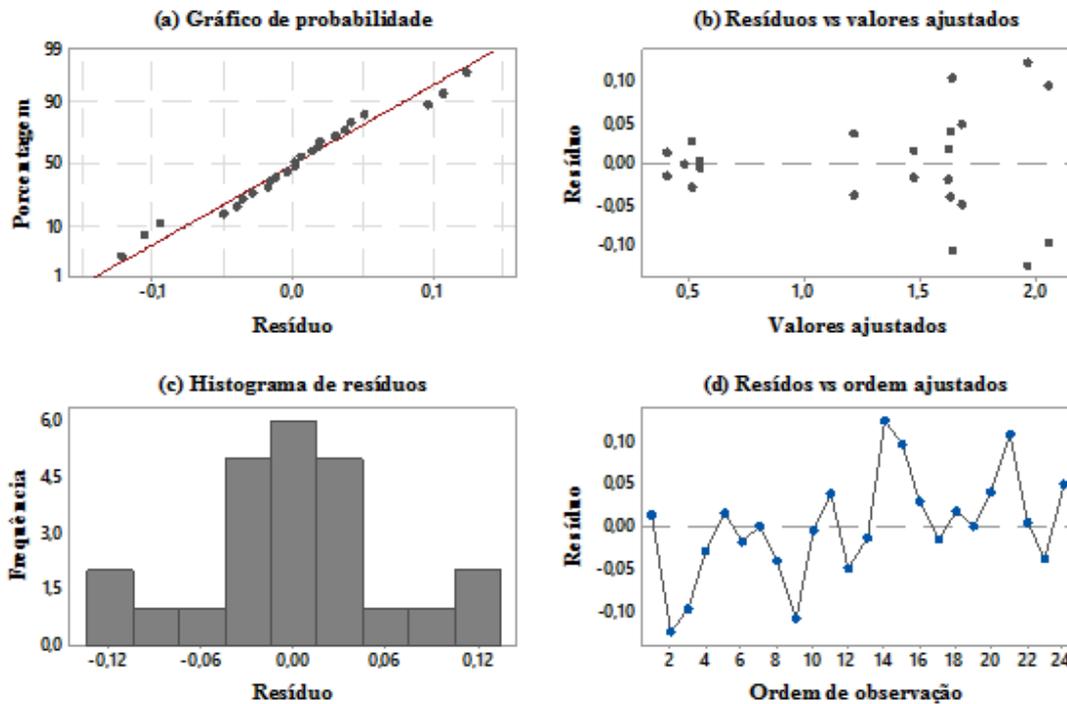


Figura 25- Gráficos de resíduos para a média de densidade aparente probabilidade normal (a), resíduos versus valores ajustados (b), histograma (c) e resíduos versus ordem dos dados.

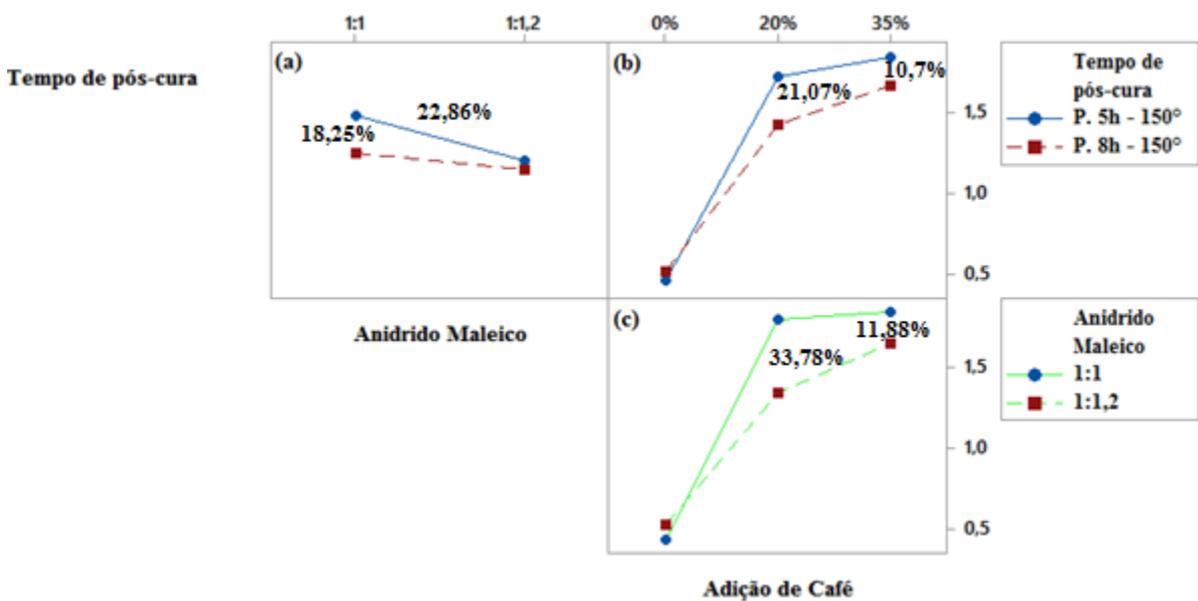


Figura 26-Gráfico de interação dos fatores Tempo de pós-cura, anidrido maleico e adição de borra de café sobre a média da porosidade aparente dos compósitos.

Além disso, pode ser notado que compósitos com uma maior quantidade de anidrido maleico 1,2 apresentaram uma redução percentual média de 22,86% na porosidade aparente. Não foi observada uma diferença significativa entre os dois tempos de pós-cura. A redução de porosidade aparente pode ser atribuída ao aumento da quantidade de anidrido maleico, sendo maior o número de ligações cruzadas produzidas entre o anel epóxi e a estrutura do anidrido maleico, portanto, promovendo menores espaços entre as cadeias moleculares.

A interação dos fatores Tempo de pós-cura e Adição borra de café, mostrados na Figura 26.b, revelaram que os compósitos reforçados com 20% e 35% de borra de café e submetidos a um tempo de pós-cura de 8 horas apresentaram menores percentagens de porosidade aparente. As diferenças percentuais médias foram de 21,07% para 20% de borra de café e 10,7% para 35% de borra de café em comparação aos compósitos com um tempo de pós-cura de 5 horas. Esta diminuição da porosidade aparente para compósitos submetidos a um tempo mais longo de pós-cura pode ser também atribuída à formação de uma maior densidade de reticulação.

A partir da Figura 26.c pode-se observar que compósitos reforçados com borra de café e uma quantidade maior de anidrido maleico 1:1,2 apresentaram uma diminuição na porosidade aparente. Este fato está relacionado ao maior grau de entrecruzamento entre o anel epóxi e a estrutura do anidrido maleico. A diferença percentual média da redução da porosidade dos compósitos produzidos com proporção molar de 1:1,2 de anidrido maleico, foram 33,78% para 20% em peso de borra de café e 11,88% para 35% de borra de café.

4.4.4.3. Absorção de água

A determinação da absorção de água dos materiais compósitos é de grande importância uma vez que a absorção de água pode influenciar nas propriedades mecânicas dos materiais produzidos. Portanto melhor desempenho dos materiais compósitos pode ser alcançado se a absorção de água é limitada (TAJVIDLI e TAKEMURA, 2011).

Na Tabela 12 é apresentada a média dos resultados de absorção de água; desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) dos compósitos de matriz epóxi a partir do óleo de soja residual e compósitos reforçados com borra de café.

Inicialmente da Tabela 12, é possível observar que todos os compósitos produzidos com diferentes condições experimentais apresentaram um aumento no nível de absorção de água com o aumento na quantidade das partículas de borra de café na resina epóxi, quando comparados com as resinas epoxis puras. Este comportamento era esperado devido à natureza hidrofílica da fibra, que provoca a absorção de água pelos materiais lignocelulósicos. O mecanismo de absorção de água por materiais lignocelulósicos ocorre devido à formação de ligações de hidrogênio entre a água e os grupos hidroxila da celulose, hemicelulose e lignina na parede celular (HUSSEINSYAH e MOSTAPHA, 2011). Outros trabalhos observaram o mesmo comportamento relacionado a absorção de água em materiais compósitos, aumentando a absorção de água à medida que o teor de fibras aumenta (ALAMRI e LOW, 2013; DEVIREDDY e BISWAS, 2016).

Tabela 11-Resultados para a absorção de água em compósitos de matriz epóxi/borra de café.

Fatores experimentais				Absorção de água (%)	DP	CV (%)
Tempo de pós-cura (h)	Anidrido maleico	Adição de café	Codificação			
5	1:1	0	C1	0,388	0,0117	3,015
		20	C2	1,704	0,0670	3,93
		35	C3	1,778	0,0380	2,14
5	1:1,2	0	C4	0,492	0,0361	7,33
		20	C5	1,308	0,0017	0,13
		35	C6	1,424	0,0440	3,09
8	1:1	0	C7	0,466	0,0026	0,56
		20	C8	1,457	0,0461	3,16
		35	C9	1,426	0,1157	8,11
8	1:1,2	0	C10	0,504	0,0125	2,48
		20	C11	1,093	0,0438	4,00
		35	C12	1,458	0,0620	4,25

Os resultados da análise de variância (ANOVA) para a média da variável resposta absorção de água são apresentados na Tabela 9. Todos os fatores experimentais principais analisados apresentaram efeito significativo sobre a absorção de água dos compósitos, mostrando p-valores de 0,001, 0,000, 0,000. Os fatores experimentais de segunda ordem tempo de pós-cura e anidrido maleico, tempo de pós-cura e adição de café, e finalmente, anidrido e adição de café mostraram

efeitos significativos exibindo p-valores < 0,05. A interação de terceira ordem, tempo de pós-cura, anidrido maleico e adição de café apresentou efeito significativo exibindo P-valor 0,014.

A Figura 27 mostra o gráfico 4 em 1 dos resíduos obtidos na ANOVA para a absorção de água dos compósitos, demonstrando adequadas condições de distribuição normal na Figura 27a e na Figura 27.c, variância constante Figura 27b e independência dos resíduos Figura 27d, O valor de R² ajustado de 98,06 indica que o modelo se ajustou adequadamente ao comportamento de absorção de água apresentada pelo compósito.

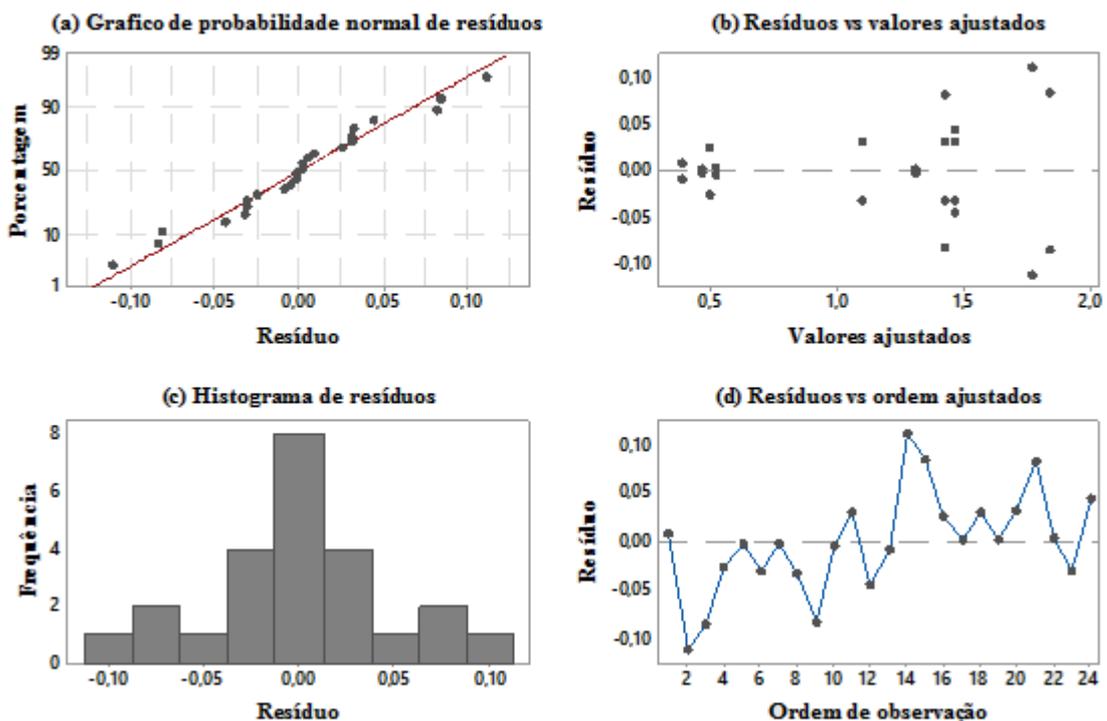


Figura 27-Gráficos de resíduos para a média de densidade aparente probabilidade normal (a), resíduos versus valores ajustados (b), histograma (c) e resíduos versus ordem dos dados.

Na Figura 28 exibe-se o gráfico do efeito da interação entre os fatores Tempo de pós-cura*Anidrido maleico*Adição de café sobre a média da absorção de água dos compósitos.

A Figura 28.a revela que compósitos produzidos com uma proporção molar de 1:1 de anidrido maleico e submetidos a um tempo de pós-cura de 5 horas apresentaram maior absorção de água. Porém, quando foi aumentado o tempo de

pós-cura para 8 horas, os compósitos exibiram uma redução percentual média de 19,13% na absorção de água. Este comportamento também está relacionado ao fato de que compósitos com tratamento térmico mais longo apresentaram um aumento do número de ligações cruzadas formando uma rede com menos vazios e, eventualmente, conduziu a uma redução na capacidade das moléculas de água penetrar no material.

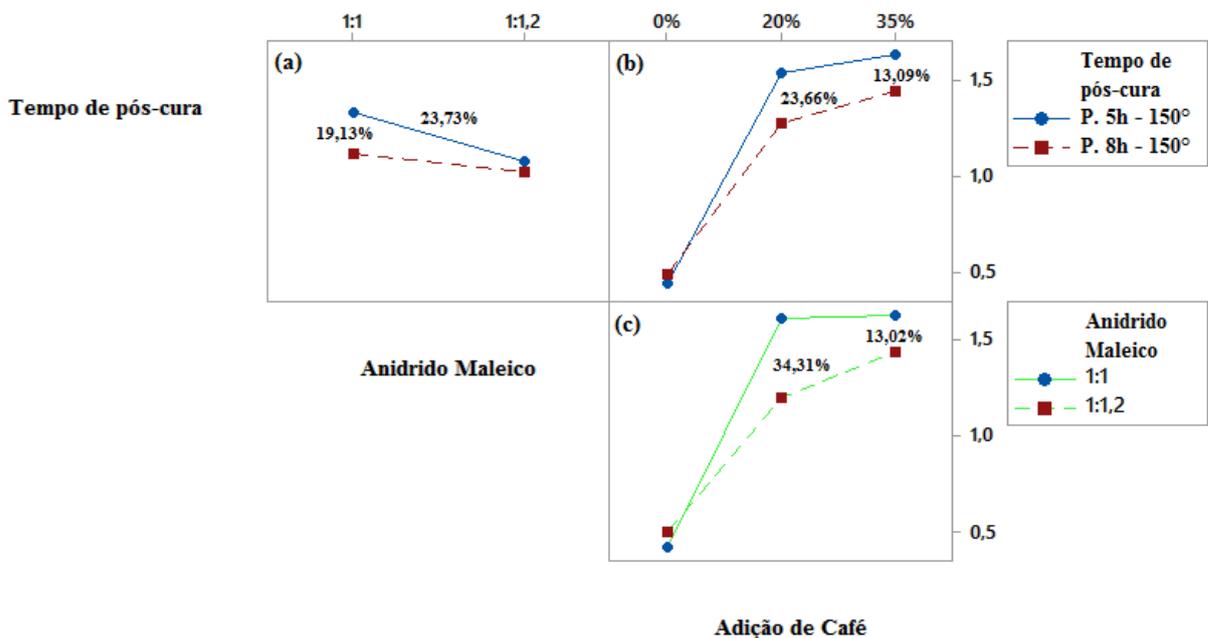


Figura 28-Gráfico de interação dos fatores Tempo de pós-cura, anidrido maleico e adição de borra de café sobre a média de absorção de água dos compósitos.

Constata-se que com o aumento da proporção molar de anidrido maleico 1:1,2, promoveu-se uma redução percentual média do 23,73% na absorção de água dos compósitos. Entretanto, para a relação Tempo de pós-cura e Adição de café (Figura 28.b) é notado que compósitos reforçados com tempo de pós-cura de 8 horas apresentaram redução percentual média de 20,5% com 20% de borra de café e de 13,02% com 35% de borra de café na absorção de água. Compósitos produzidos com maior quantidade de anidrido maleico apresentaram menor absorção de água como pode ser observado na Figura 28.c. A diminuição de absorção de água nos compósitos com maior quantidade de anidrido maleico está diretamente relacionado com o aumento do número de ligações cruzadas na interface dos compósitos.

Nos trabalhos de pesquisa realizados por Kocaman e Ahmetli (2016); Tan e Chow (2011), eles determinaram que, ao aumentar o número de ligações cruzadas em termoendurecíveis curados OSE, ocorre uma diminuição no volume livre e, conseqüentemente, causaria uma diminuição na absorção de água.

4.4.5. Caracterização mecânica dos compósitos

Os resultados da análise de variância (ANOVA) são apresentados na Tabela 13, realizada no software Minitab 17 para os valores médios das variáveis de respostas investigadas nos compósitos resistência à tração e módulo de elasticidade.

Tabela 12-Resultado da análise de Variância para a resistência a tração e para o módulo de elasticidade.

Anova	P-valores		
	Fatores experimentais	Resistência à tração	Módulo de elasticidade
Fatores Principais	Tempo de pós-cura	0,069	0,061
	Anidrido maleico	<u>0,000</u>	<u>0,000</u>
	Adição da borra de café	<u>0,000</u>	<u>0,000</u>
Interação de fatores	Tempo de pós-cura*anidrido maleico	0,091	0,088
	Tempo de pós-cura*adição de café	<u>0,022</u>	<u>0,009</u>
	Anidrido*adição de café	<u>0,000</u>	<u>0,000</u>
	Tempo de pós-cura*anidrido maleico*adição de café	0,219	0,864
	R ² (adj)	98,30%	95,90%

Os valores sublinhados na Tabela 13 correspondem as condições que serão avaliadas e representadas nos gráficos relacionados com o efeito principal e/ou a interação entre fatores.

4.4.5.1. Resistência à tração

Na tabela 14 são mostradas as médias dos valores dos compósitos de matriz epóxi e compósitos reforçados com borra de café obtidos nos ensaios de tração. Estes valores apresentam as estatísticas descritivas das médias de resistência à tração, o desvio padrão (DP) e o coeficiente de variação (CV).

Tabela 13- Resultados para resistência a tração em compósitos de matriz epóxi/borra de café.

Fatores experimentais				Resistência a tração (MPa)	DP	CV (%)
Tempo de pós-cura (h)	Proporção molar (epóxi:anidrido)	Adição de café (%)	Codificação			
5	1:1	0	C1	0,33	0,155	47
		20	C2	1,5	0,272	18,1
		35	C3	1,3	0,108	14,04
5	1:1,2	0	C4	0,35	0,191	6,6
		20	C5	1,7	0,3697	21,7
		35	C6	2,1	0,398	18,9
8	1:1	0	C7	0,33	0,179	54
		20	C8	1,3	0,169	13
		35	C9	1,4	0,211	15,1
8	1:1,2	0	C10	0,63	0,194	30,8
		20	C11	1,6	0,172	10,8
		35	C12	2,2	0,241	11

Pode ser observado inicialmente que as médias de resistência à tração encontradas variaram de 0,33 a 0,67 MPa para a matriz epóxi pura e para compósitos reforçados com 20% e 35% de borra de café variaram de 1,3 a 2,2 MPa. As médias de resistência a tração encontradas para compósitos reforçados com fibras de borra de café são semelhantes aos resultados encontradas nos trabalhos de LIU et al., (2005) e TAKASHI *et al.* (2011).

LIU et al. (2005) produziram compósitos a partir do óleo de soja epoxidado reforçado com argila, curados com trietilentetramina (TETA) e foram determinados valores de resistência à tração de 1,27 MPa para a resina epóxi pura e para compósitos reforçados com 8% de argila variando a razão estequiométrica de 1:1-

1:1,24 e 1:1,37 (epóxi/agente de cura) foram encontrados valores de resistência à tração de 1,03 MPa, 2,61 MPa e 4,54 Mpa, respectivamente.

TAKASHI *et al.* (2011) fabricaram bio-compósitos a partir do óleo de soja epoxidado reforçados com celulose de algodão, curados com um catalisador catiônico derivado de hexafluoroantimonato de benzilsulfônio. Os resultados apresentaram valores de resistência à tração para a matriz epóxi pura de 1,9 MPa e para compósitos reforçados com 5% em peso de celulose de algodão em pó foram determinados valores de 2,3 MPa.

Os resultados exibidos na Tabela 13 indicam que os fatores principais anidrido maleico e adição de borra de café foram significativos, mostrando p-valores nulos. As interações de segunda ordem: temperatura de pós-cura*adição de café e Anidrido maleico*Adição de café também foram significativas, apresentando p-valores de 0,022 e 0,000. O valor de R2 ajustado de 98,30% exibido na Tabela 13 indica que o modelo se ajustou adequadamente à variável resposta resistência à tração dos compósitos.

A Figura 29 mostra o gráfico 4 em 1 da probabilidade normal para a resistência à tração dos compósitos.

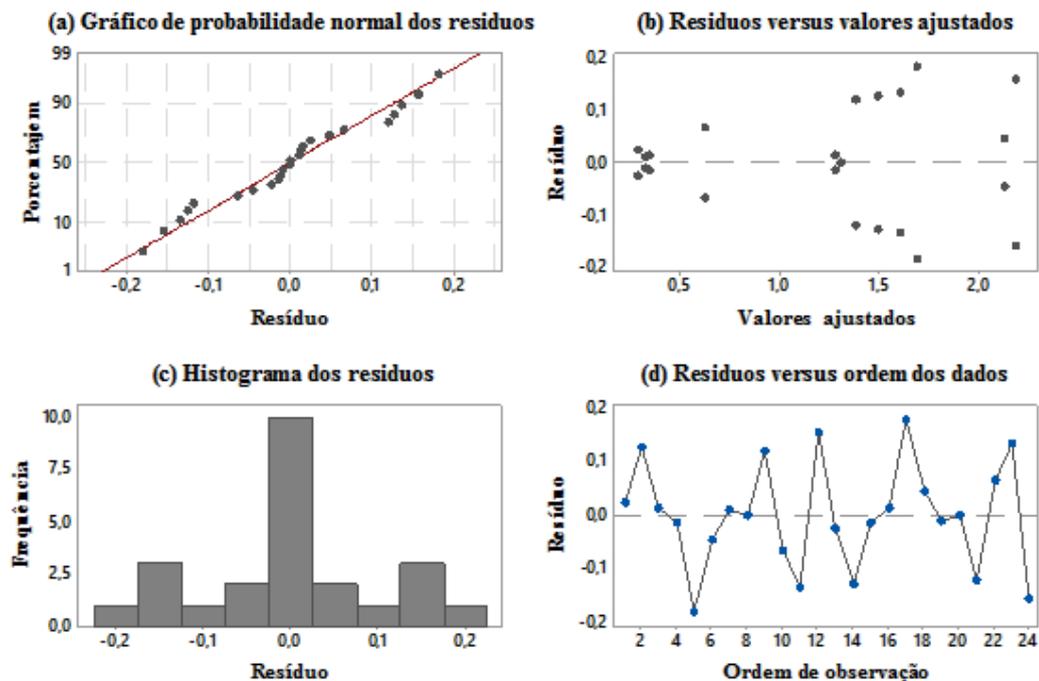


Figura 29-Gráficos de resíduos para a média de resistência à tração probabilidade normal (a), resíduos versus valores ajustados (b), histograma (c) e resíduos versus ordem dos dados.

Os pontos localizados aproximadamente ao longo da linha reta (Figura 29.a) e o comportamento simétrico com média zero do histograma (Figura 29.c), atendem às condições de normalidade exigidas para validação do modelo da ANOVA. O gráfico de resíduos versus valores ajustados (Figura 29.b) verifica a homoscedasticidade dos dados, isto é, igualdade de variância através dos grupos de dados. O último gráfico, resíduos versus ordem dos dados (Figura 29.d), avalia a suposição de independência dos resíduos. Os pontos em padrão aleatório, sem pontos discrepantes em relação ao conjunto de dados comprovam a homogeneidade e a independência das amostras.

Devido às interações de segunda ordem serem significativas, a interpretação dos efeitos principais foi desconsiderada (WERKEMA e AGUIAR, 1996). Desse modo, as interações entre os fatores Temperatura*Adição de café e Anidrido maleico*Adição de partículas de café para a resistência à tração serão exibidas na Figura 30 e Figura 31.

Na Figura 30 é exibido o gráfico do efeito da interação entre os fatores anidrido maleico e adição de café sobre a média da resistência à tração dos compósitos produzidos.

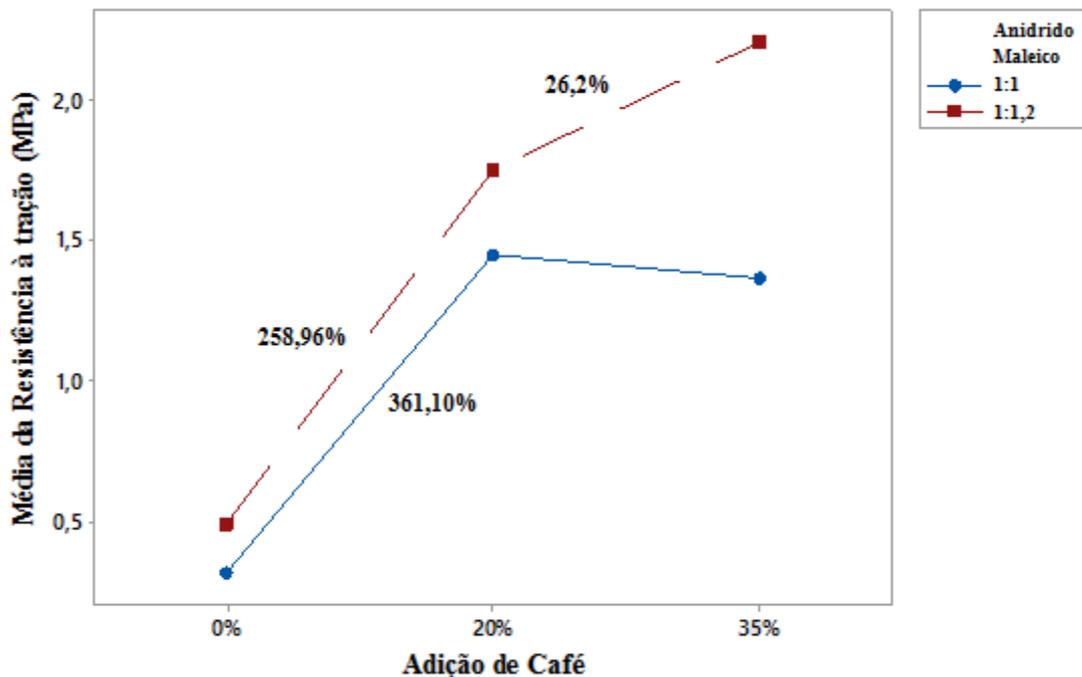


Figura 30- Gráfico de interação dos fatores Anidrido maleico e adição de café para a resistência à tração.

Na Figura 30, pode ser claramente observado que a incorporação de borra de café na resina epóxi, produzida a partir o óleo de soja residual melhora as propriedades de resistência à tração dos compósitos em relação à resina epóxi pura. O aumento da resistência a tração dos compósitos é devido à boa interface e ligação forte entre as partículas de borra de café e a matriz epóxi. O mesmo tipo de comportamento foi observado por IMOISILI *et al* (2012) e OJHA *et al* (2014) em seu trabalho de pesquisa.

A resistência à tração para o compósito com uma relação estequiométrica 1:1 (epóxi/ anidrido) apresenta um incremento médio de 361,10% com a adição do 20% da borra de café. No entanto, com o aumento do teor de carga de borra de café 35% uma diminuição na resistência à tração é encontrada. A diminuição da resistência à tração com o aumento de carga acima de 20% é por causa da diminuição da ligação interfacial entre a matriz e a fibra. Observações semelhantes foram relatadas por ICHETAONYE *et al.* (2015) e IMOISILI *et al.* (2012) avaliando os efeitos da adição de casca de coco e fibra de bucha sobre as propriedades de tração de compósitos epóxi.

Por outro lado, para os compósitos com uma relação estequiométrica 1:1,2 (epóxi/ anidrido) pode ser notado um aumento médio de 258,96% com 20% de carga de borra de café. Além disso é observado que ao aumentar a porcentagem de carga de borra de café para 35% em peso, a resistência à tração do compósito apresenta um incremento médio do 26,2%. Este aumento na resistência à tração pode ser atribuído à formação de uma maior densidade de reticulação da matriz polimérica devido ao aumento da quantidade do anidrido maleico.

LIU *et al.* (2005) mostraram em seu trabalho que a resistência à tração dos nano compósitos produzidos a partir de óleo de soja epoxidado (OSE) e 8% em peso de argila, curados com o agente de cura TETA foi melhorada quando foi aumentada a razão epóxi/TETA de 1:1-1:1,37. Este aumento aparente foi contribuído a uma formação maior de densidade de reticulação da matriz polimérica devido ao aumento da quantidade de TETA.

A figura 31 apresenta o gráfico do efeito da interação entre os fatores tempo de pós-cura e adição de café sobre a média da resistência á tração dos compósitos produzidos.

O gráfico de interação dos fatores Tempo de pós-cura e Adição de café exibido na Figura 31 revela que a resina epóxi pura e compósitos reforçados com 20% e 35% de borra de café submetidos a um tempo de pós-cura de 8 horas apresentaram maior resistência à tração. Este comportamento está relacionado a que compósitos com maior tempo de pós-cura apresentaram uma estrutura mais entrecruzada contribuindo desta forma para um aumento da resistência à tração dos compósitos.

Compósitos produzidos com um tempo de pós-cura de 5 horas apresentaram um aumento na resistência à tração com 20% de borra de café quando comparada com a matriz epóxi pura. No entanto, quando foi aumentada a carga de borra de café a 35% não foi observado um aumento significativo. O mesmo comportamento foi observado por Deng *et al.* (2012). Compósitos epóxi reforçados com fibras de coco com frações volumétricas de 3%, 9% e 15%, curados a 24 horas mostraram um aumento na resistência à tração com o incremento no volume de fibra de coco de 3% e 9% em volume. No entanto a resistência à tração diminuiu quando foi aumentada a carga para 15%. Por outro lado, compósitos utilizando frações volumétricas de 3% 9% e 15% curados a 48 horas exibiram um aumento na resistência a tração máxima com o aumento da fibra de coco.

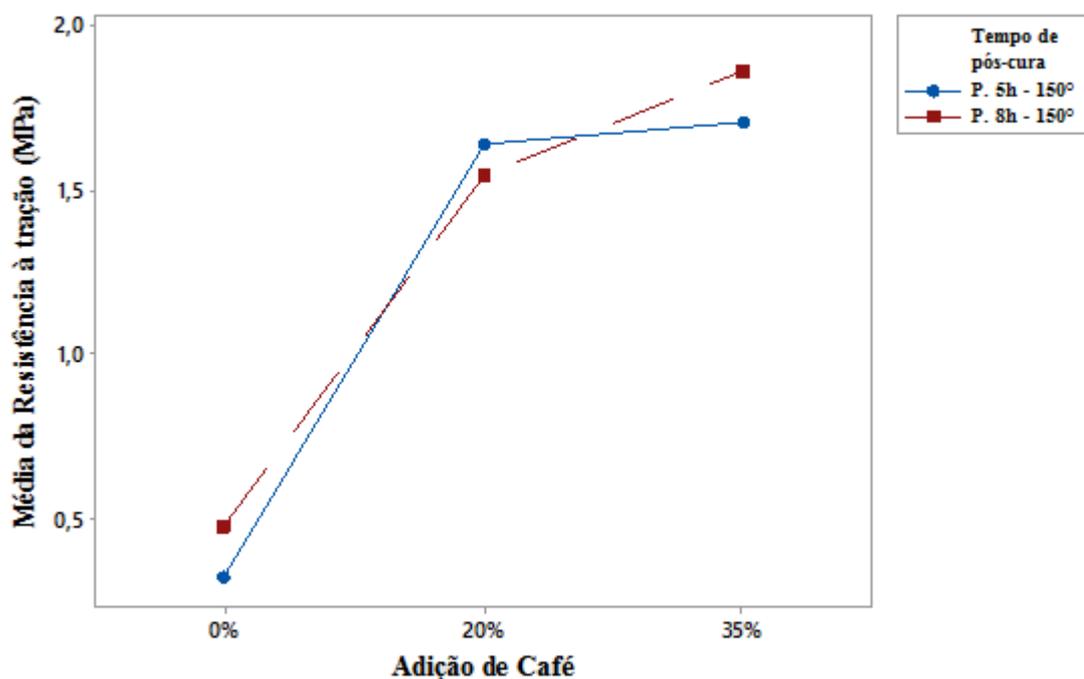


Figura 31-Gráfico de interação dos fatores Anidrido maleico e tempo de pós-cura para a resistência à tração.

4.4.5.2. Módulo de elasticidade

Na Tabela 15 apresentam-se as médias dos valores de módulo de elasticidade dos compósitos de matriz epóxi e compósitos reforçados com borra de café, obtidas nos ensaios de tração.

Tabela 14-Resultados para o módulo de elasticidade dos compósitos de matriz epóxi/borra de café.

Fatores experimentais				Módulo de elasticidade (Mpa)	DP	CV (%)
Tempo de pós-cura (h)	Proporção molar (epóxi:anidrido)	Adição de café	Codificação			
5	1:1	0	C1	4,4	0,866	19,7
		20	C2	15,1	3,188	21,1
		35	C3	9,5	1,389	14,6
5	1:1,2	0	C4	5,4	2,075	38,4
		20	C5	17	4,030	23,7
		35	C6	19,2	4,260	22,2
8	1:1	0	C7	4,1	0,860	21
		20	C8	15,06	5,192	34,5
		35	C9	12,5	0,794	6,3
8	1:1,2	0	C10	7,9	1,974	25
		20	C11	20,2	3,737	18,5
		35	C12	24	4,190	17,5

Nota-se inicialmente que as médias de módulo de elasticidade encontradas para compósitos variaram de 4,4 a 7,9 MPa para a matriz epóxi pura e para compósitos reforçados com 20% e 35% de borra de café foram encontrados valores de 9,5-24MPa. Na literatura, foram encontrados trabalhos com valores de módulo de elasticidade da mesma ordem de grandeza e valores inferiores aos encontrados neste trabalho.

LIU *et al.* (2002) produziram compósitos de óleo de soja epoxidado, reforçados com fibras de sulfato de cálcio em proporções de 7,5%, 16,5% e 23% em peso, curados com Jeffamine EDR-148 e sílica fumada, foram encontrados valores de módulo de elasticidade de 3,5, 6,2 e 8,7 MPa respectivamente.

LIU *et al.* (2005) fabricaram nanocompositos a partir de óleo de soja epoxidado reforçados com partículas de argila em 8% em peso variando a razão estequiométrica

de 1:1-1:1,24 e 1:1,37 (epóxi/agente de cura), e foram encontrados valores de módulo de elasticidade de 2,28, 3,27 e 3,64 MPa, respectivamente.

TAKASHI *et al.* (2011) produziram biocompósitos de OSE reforçados com celulose de algodão em pó curados com um catalisador catiônico termicamente latente. Foram encontrados valores de módulo de elasticidade de 17 MPa para a matriz epóxi pura e 25 MPa para o compósito reforçado com celulose de algodão em pó.

Pode ser observado que os compósitos produzidos a partir de óleo de soja residual epoxidado reforçados com borra de café exibiram valores de módulo de elasticidade superiores e similares aos encontrados na literatura. Estes resultados indicam que a utilização de fibra de borra de café em compósitos de resina epóxi a partir de óleo de soja residual e a boa interação entre a fibra/matriz aumenta consideravelmente a rigidez do material.

A Tabela 13 exibiu os resultados da análise de variância (ANOVA) das médias da variável resposta módulo de elasticidade. Dessa forma, os fatores principais Anidrido maleico e Adição de borra de café foram significativos apresentando p-valores nulos. A interação de segunda ordem anidrido maleico*adição de borra de café e Tempo de pós-cura*Anidrido maleico exibiram efeitos significativos apresentando P-valores de 0,000 e 0,009 respectivamente. O valor de R^2 (91,38%) apresentado na ANOVA demonstrou boa correlação dos dados obtidos para o módulo de elasticidade dos compósitos. O gráfico de resíduos para o módulo de elasticidade é exibido na Figura 32.

O gráfico de resíduos para a média de módulo de elasticidade exibiu uma distribuição normal com média próxima de zero (Figura 32.a e 32.c), variância constante (Figura 32.b) e independência dos resíduos (Figura 32.d), mostram-se adequadas às condições de normalidade do experimento.

A Figura 33 exhibe o gráfico de efeito de interação entre os fatores experimentais anidrido maleico e adição de borra de café.

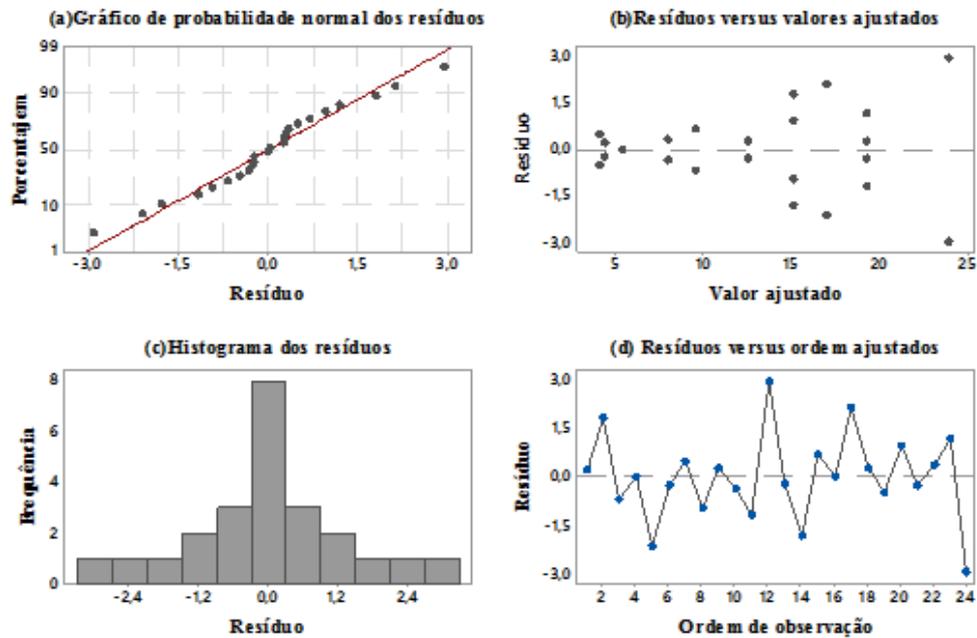


Figura 32-Gráficos de resíduos para a média de Modulo de elasticidade probabilidade normal (a), resíduos versus valores ajustados (b), histograma (c) e resíduos versus ordem dos dados.

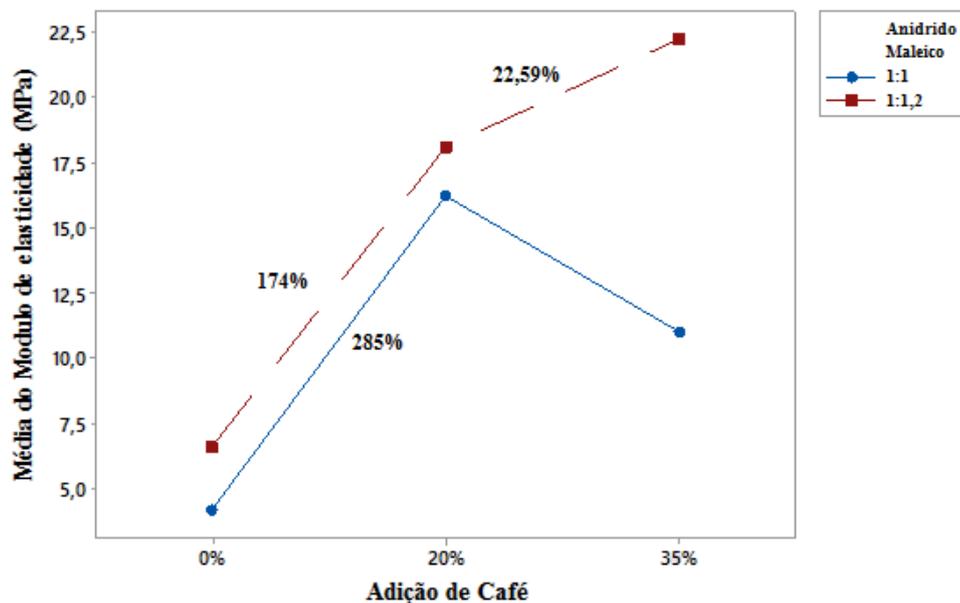


Figura 33-Gráfico de interação dos fatores Anidrido maleico e Adição de café para o modulo de elasticidade.

A partir da Figura 33 é possível observar que compósitos produzidos com diferente relação estequiométrica 1:1 e 1:1,2 de anidrido maleico e com a incorporação do 20% em peso de borra de café apresentam um aumento significativo

do módulo de elasticidade. A incorporação das fibras de borra de café tornou o material mais rígido em relação a matriz epóxi pura.

Nota-se uma diminuição no módulo de elasticidade quando incorporada partículas de borra de café acima de 20% em peso para compósitos produzidos com uma relação estequiométrica de anidrido maleico 1:1. O incremento da partícula de borra de café a 35% possivelmente causa uma interação mais forte de fibra-fibra do que fibra-matriz, levando à aglomeração da carga de borra de café na resina epóxi. Por tanto, as fibras são incapazes de contribuir para a transferência efetiva de tensões entre a fibra e a resina epóxi (ABDUL *et al.* 2007).

Entretanto, para compósitos com uma relação estequiométrica maior de anidrido maleico 1:1,2 e 35% em peso de borra de café a média do módulo de elasticidade apresenta um incremento de 22,59%. Este aumento no módulo de elasticidade pode ser devido à formação de uma maior densidade de reticulação da matriz polimérica devido ao aumento da quantidade do anidrido maleico. LIU *et al.* (2005), mostraram em seu trabalho que o módulo de elasticidade nos nano compósitos produzidos a partir de OSE e 8% em peso de argila, curados com o agente de cura TETA foi melhorada quando foi aumentada a razão epóxi/TETA de 1:1-1:1,37.

A Figura 34 exhibe o gráfico de efeito de interação entre os fatores experimentais anidrido maleico e adição de borra de café.

Na Figura 34 pode ser observado que compósitos com 20% em peso de borra de café e um tempo de pós-cura de 5 horas revelam um aumento percentual médio de 8,4% quando comparados aos compósitos com a mesma porcentagem de carga 20% de borra de café, mas com um tempo de pós-cura de 8 horas. Contudo, ao aumentar a porcentagem de borra de café para 35% em peso, compósitos pós-curados a 5 horas apresentam uma diminuição no módulo de elasticidade. Já para os compósitos com um tempo de pós-cura de 8 horas e uma porcentagem de 35% em peso de borra de café a média do módulo de elasticidade apresenta um incremento. Por tanto, verifica-se dependência do tempo de pós-cura para obter melhores propriedades de rigidez em compósitos com cargas maiores ao 20%.

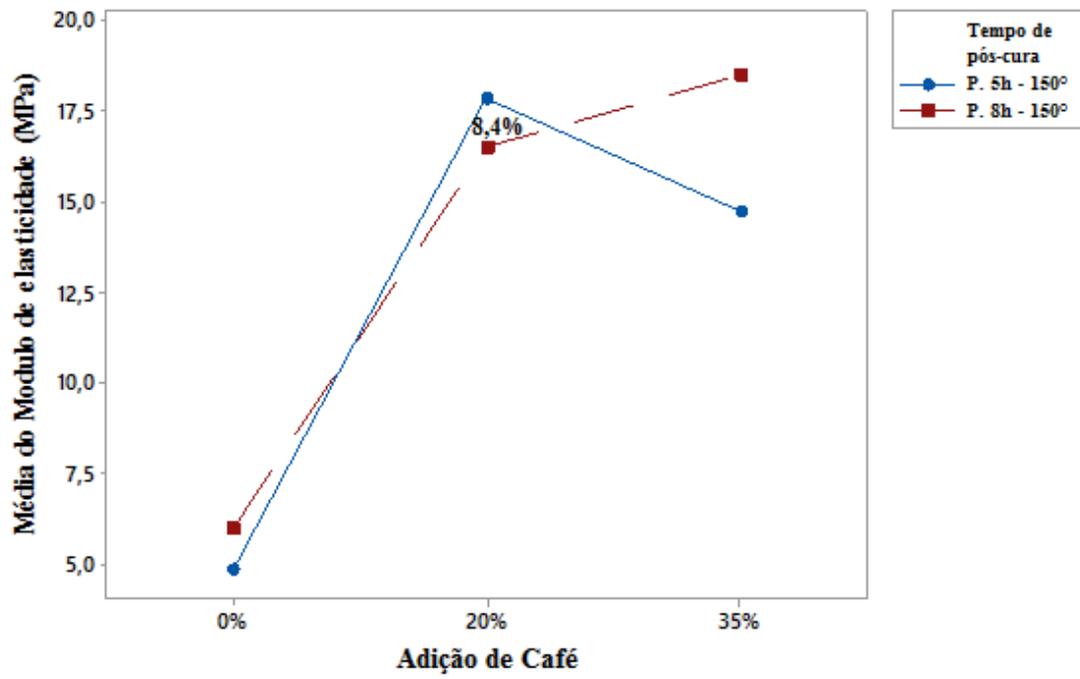


Figura 34- Gráfico de interação dos fatores Tempo de pós-cura e Adição de café para o módulo de elasticidade.

5. VIABILIDADE TÉCNICA

O aproveitamento de matérias-primas residuais, derivadas de fontes agrícolas ou industriais, apresenta-se como alternativa na redução de problemas ambientais como o efeito estufa e poluição do ambiente, uma vez que oferecem alternativa à utilização de materiais derivados de fontes não renováveis.

Neste trabalho foi produzido um compósito a partir do óleo de soja de cozinha usado reforçado com borra de café. O material compósito produzido demonstrou ter propriedades mecânicas semelhantes às de borrachas sintéticas e pode, portanto, substituí-las em muitas aplicações (SAMARTH e MAHANWAR, 2015). Este comportamento é devido ao menor teor de oxigênio oxirano e apresentando baixa densidade de reticulação em relação à resina epóxi comercial. Os compósitos apresentaram uma estabilidade térmica próxima aos 212 °C e valores da temperatura de transição vítrea (Tg) de -8,53°C até 14,92°C.

Segundo ABDUH et al. (2015) a temperatura de transição vítrea (Tg) é uma das propriedades de produto mais importantes de uma resina epóxi, uma vez que determina o tipo de aplicação. As resinas de alta Tg (100-150 °C) são tipicamente requeridas para adesivos estruturais e compostos de moldagem em folha, enquanto as de Tg baixo (<30 ° C) são adequadas como adesivos para aplicações eletrônicas e automotivas. Desta forma, os compósitos produzidos neste trabalho com 35% de borra de café podem ser usados como estes adesivos pois obtiveram valores de Tg de 11,32 e 14,92 °C. Além disso, a matriz epóxi possui propriedades de isolamento térmico, resistência química, resistência à corrosão, baixa contração, baixa condutividade elétrica e térmica e baixa absorção de umidade o que demonstra que podem ser utilizadas em revestimentos eletrônicos, cerâmicos, entre outros (PRADHAN et al., 2016).

6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, foram aproveitados dois resíduos agroindustriais gerados a nível industrial e doméstico para a produção de compósitos. Foi utilizado o óleo de soja residual para a produção de resina epóxi e, como material de reforço foi utilizado a borra de café. O processo de reticulação dos compósitos realizou-se com anidrido maleico e sem o emprego de iniciadores. A influência do tempo de pós-cura, a proporção molar do anidrido maleico e a porcentagem de carga de borra de café foram analisadas a través da caracterização térmica, física e mecânica dos compósitos produzidos. Dentre as principais conclusões estão:

Quanto à caracterização das fibras:

- Os espectros de FTIR das fibras sem tratamento e tratadas com peróxido alcalino indicam que este tratamento se mostrou ineficiente na remoção da lignina, visto que não foram observadas mudanças significativas na estrutura da borra de café tratada.
- A análise termogravimétrica (TGA) da BCST e da BCT mostrou que o tratamento com peróxido alcalino diminuiu a estabilidade térmica da fibra. A menor estabilidade térmica da borra de café tratada evidencia a eliminação de alguns componentes amorfos na superfície da fibra como lignina e hemicelulose.

Quanto à caracterização e obtenção dos compósitos as principais conclusões foram:

- A caracterização térmica TGA dos compósitos epóxi/borra de café, mostraram que a incorporação das partículas de borra de café tratada diminuiu a estabilidade térmica dos compósitos em comparação com a resina epóxi pura. Compósitos com tratamento térmico de pós-cura mais longo, de 8 horas, apresentaram melhor estabilidade térmica.
- Os resultados de DSC mostraram que a incorporação da borra de café, o aumento da quantidade de anidrido maleico e o tempo de processo de pós-cura maior de 8 horas aumentou a temperatura de transição vítrea dos compósitos

devido ao aumento da densidade de reticulação que reduz a mobilidade das cadeias.

- Os valores da densidade aparente dos compósitos aumentaram à medida que foram aumentadas as frações de borra de café. Além disso, foi observada a influência do tempo de pós-cura de 8 horas e quantidade maior de anidrido maleico para obter compósitos com maiores valores de densidade aparente.
- O aumento progressivo das partículas de borra de café aumentou a porosidade e absorção de água dos compósitos produzidos, sendo os maiores valores provenientes do uso de 35% de borra de café, o uso de uma quantidade maior de anidrido maleico 1:1,2 e um tempo de pós-cura mais longo de 8 horas foram os responsáveis pela diminuição da porosidade e absorção de água dos compósitos.
- As propriedades mecânicas dos compósitos utilizando uma relação estequiométrica 1:1 na formulação e com a adição de 20% em massa de partículas de borra de café forneceu aumentos significativos nos valores de resistência à tração e módulo de elasticidade em comparação com a matriz epóxi pura. A diminuição destes valores foi notada quando foi aumentada a percentagem de carga para 35% de borra de café. Ainda assim, da diminuição dos valores das propriedades mecânicas com o aumento de carga de borra de café, estes valores continuam sendo maiores do que a matriz epóxi pura.
- As melhores propriedades mecânicas de resistência à tração e módulo de elasticidade foram alcançadas quando foi aumentada a relação estequiométrica epóxi-anidrido (1:1,2), o tempo de pós-cura maior de 8 horas para compósitos com 20% e 35% de carga de borra de café.
- Este trabalho demonstrou que foi possível produzir compósitos a partir do aproveitamento de resíduos agroindustriais como o óleo de soja residual e a borra de café, tornando-se substitutos das matérias primas petroquímicas reduzindo assim, os impactos ambientais ocasionados pelo uso excessivo destas matérias primas. A metodologia utilizada na preparação dos compósitos foi simples e adequada, de forma que foi possível obter compósitos com boa interação matriz-fibra.

Como propostas para trabalhos futuros são apresentadas algumas sugestões. Uma vez que neste trabalho foi utilizado um processo de reticulação do óleo de soja residual epoxidado curado com anidrido maleico sem a utilização de um iniciador, recomenda-se realizar uma análise de DSC para determinar o comportamento de cura do sistema.

Para ampliar a aplicabilidade dos compósitos produzidos sugere-se:

- Misturar o OSRE com as resinas epóxi comerciais. De acordo com KUMAR *et al.* 2016, isto melhora o desempenho mecânico do compósito pois aumenta a densidade de reticulação do mesmo;
- Utilizar uma mistura de dois anidridos cíclicos como agentes de cura para a polimerização de OSRE. Conforme os resultados obtidos em CARBONELL *et al.* (2015), demonstrou-se que a mistura de anidrido metil-nádico (MNA) e anidrido dodecenilsuccínico (DDSA) no óleo de semente de algodão epoxidado com teor de oxigênio oxirano de 5,32% apresenta elevados valores de resistência à flexão. Portanto, comportamentos semelhantes são esperados no óleo soja residual por apresentar o mesmo valor de teor de oxigênio oxirano;
- Baseado no estudo de PALUVAI *et al.* (2015), sugere-se reagir o OSRE com ácido acrílico com o objetivo de aumentar a densidade de reticulação do sistema devido à presença dos grupos acrílicos pendentes, melhorando a rigidez dos compósitos.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA

- ABDUL, H. P. S., FIZREE, H. M., BHAT, A. H., JAWAID, M., e ABDULLAH, C. K. (2013). Development and characterization of epoxy nanocomposites based on nano-structured oil palm ash. ***Composites Part B: Engineering***, 53, 324–333.
- ABDUL, S., HANIDA, C. W., e NIK, N. A. (2007). The Effects on Mechanical and Physical Properties of OilPalm Fiber (EFB)/Glass Hybrid Reinforced Polyester Composites. ***Journal of Reinforced Plastics and Composites***, 26 (2), 203-218.
- AKILL, H., Omar, M. F., Mazuki, A. A. M., Safiee, S. Z. A. M., Ishak, Z. A. M., e Bakar, A. A. (2011). Kenaf fiber reinforced composites: A review. ***Materials e Design***, 32(8), 4107–4121.
- ALAMRI, H., LOW, I. M. (2013). Effect of water absorption on the mechanical properties of nanoclay filled recycled cellulose fibre reinforced epoxy hybrid nanocomposites. ***Composites Part A: Applied Science and Manufacturing***, 44(1), 23–31.
- ALVAREZ-VASCO, C., e Zhang, X. (2013). Bioresource Technology Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of softwood: Hemicellulose degradation pathways. ***Bioresource Technology***, 150, 321–327.
- AMARAL, C. R. (2009). Estudo do impacto da estrutura do agente de entrecruzamento na resina degeba na produção de compósitos particulados. Dissertação (mestrado em Engenharia e Ciência dos materiais), Centro de ciência e tecnologia, Univesidade estadual do Norte fluminense, 98p.
- ANGÉLICO, R. A. (2009). Avaliação de modelos de falhas progressivas para estruturas em material compósito. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica), Escola de Engenharia de são Carlos, universidade de São Paulo, 105p.
- APRELINI, L. O. (2016). Caracterização térmica, mecânica e morfológica de compósitos de polietileno de alta densidade com fibras da casca da semente da Moringa oleífera. Dissertação (mestrado em Engenharia de Materiais), programa de pós-graduação em engenharia de materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto UFOP, 83 p.

- ARANTES, V., e SADDLER, J. N. (2010). Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis. ***Biotechnology for Biofuels***, 3(4), 11.
- ARAUJO, J., WALDMAN, W., e DE PAOLI, M. (2008). Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. ***Polymer Degradation and Stability***, 93(10), 1770–1775.
- ARDANUY, M., ANTUNES, M., e VELASCO, J. I. (2012). Vegetable fibres from agricultural residues as thermo-mechanical reinforcement in recycled polypropylene-based green foams. ***Waste Management***, 32(2), 256–263.
- ASHRAFI, B., GUAN, J., MIRJALILI, V., ZHANG, Y., CHUN, L., HUBERT, P., e JOSHNTON, A. (2011). Enhancement of mechanical performance of epoxy/carbon fiber laminate composites using single-walled carbon nanotubes. ***Composites Science and Technology***, 71(13), 1569–1578.
- ASTM International (2011). "Standard Test for Determination of Iodine Value of Fats and Oils". ASTM D5554-95. West Conshohocken, PA, USA, 2011.
- ASTM Standard D3822 (2007) "Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textile Fibers" ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.
- ASTM Standard D638, (2010)," Standard test method for tensile properties of plastics," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010, DOI: 10.1520/D0638-10.
- AOCS (2009). Cd 9-57 Oxirane Oxygen. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. D. Firestone, AOCS: 1200.
- BAEK, B. S., PARK, J. W., LEE, B. H., e KIM, H. J. (2013). Development and application of green composites: using coffee ground and bamboo flour. ***Journal of Polymers and the Environment***, 21(3), 702–709.
- BALLESTEROS, L. F., TEIXEIRA, J. A., e MUSSATTO, S. I. (2014). Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. ***Food and Bioprocess Technology***, 7(12), 3493–3503.

- BARBOSA, F. M. (2010). Caracterização mecânica e térmica de compósitos naturais modificados com ciclodextrina e fibras vegetais utilizando como matriz uma resina termofixa DGEBA/TETA. Dissertação (Doutorado em Ciência dos Materiais), Universidade Estadual Paulista (UNESP)- Campus de Ilha Solteira, 134p.
- BARROS, A. R. F. (2006). *Compósitos híbridos: Desenvolvimento de configuração e efeitos de umidificação*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), programa de Pós-graduação em Engenharia mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 110p.
- BELTRAMI, L. V. R., SCIENZA, C. L., e ZATTERA, A. J. (2014). Effect of the alkaline treatments of Curauá fiber on the properties of biodegradable matrix composites. ***Polímeros***, 24(3), 388–394.
- BHASKAR, J., e SINGH, V. K. (2013). Water absorption and compressive properties of coconut shell particle reinforced-epoxy composite. ***J. Mater. Environ. Sci***, 4(1), 113–118.
- BLEDZKI, A. K., e GASSAN, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. ***Progress in Polymer Science***, 24(2), 221;274.
- BOQUILLON, N., e SCHONFELD, U. (2004). Properties of wheat straw particleboards bonded with different types of resin. ***Journal of Wood Science***, 50(3), 230–235.
- BORUGADDA, V. B., e VAIBHAV, V. G. (2016). Physicochemical and Rheological Characterization of Waste Cooking Oil Epoxide and Their Blends. ***Waste and Biomass Valorization***, 7(1), 23–30.
- BRITISH STANDARD. BS EN ISO 10545-3 (1997). Ceramic Tiles - Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density.
- BUTTON, S. T. (2005) Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados. Disponível em: <http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/im317.html>. Acesso 06/2016.

- CALLISTER, W. D. (2007) **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7th ed. New York: John Wiley & Sons.
- CALLISTER, W. D. (2008). *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*.
- CAMATRA, P. (2008). *Compósitos I: Materiais, Processos, Aplicações, Desempenhos e Tendências*. Ed. ABMACO.
- CAMPANELLA, A., e BALTANÁS, M. A. (2006). Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid heterogeneous reaction systems. ***Chemical Engineering Journal***, 118(3), 141–152.
- CAMPANELLA, A., FAHIMIAN, M., WOOL, R. P., e RAGHAVAN, J. (2009). Synthesis and rheology of chemically modified canola oil. ***Journal of Biobased Materials and Bioenergy***, 3(1), 91–99.
- CANESIN, E. A., DE OLIVEIRA, C. C., MATSISHITA, M., DIAS, L. F., PEDRÃO, M. R., e DE SOUZA, N. E. (2014). Characterization of residual oils for biodiesel production. ***Electronic Journal of Biotechnology***, 17(1), 39–45.
- CARBONARI, C. A., VELINI, E. D., TRINDADE, M. L., e GOMES, G. L. (2011). Efeitos do glyphosate nos teores de lignina, celulose e fibra em *Brachiaria decumbens*. ***Revista Brasileira de Herbicidas***, 10(1), 57–63.
- CARBONELL-VERDU, A., BERNARDI, L., GARCIA-GARCIA, D., SANCHEZ-NACHER, L., e BALARTH, R. (2015). Development of environmentally friendly composite matrices from epoxidized cottonseed oil. ***European Polymer Journal***, 63, 1–10.
- CARVALHO, A. M., DANTAS, R. A., Coelho, M. C., Lima, W. M., SOUZA, J. P., Fonseca, O. P., e GUIMARÃES J. R. (2010). *Teores de hemiceluloses, celulose e lignina em plantas de cobertura com potencial para sistema plantio direto no Cerrado*. EMBRAPA- Boletim de pesquisa e desenvolvimento 290, Embrapa Cerrados, planaltina, Distrito Federal.

- CESTARI, S. P. (2014). *compósito de polietileno de alta densidade reciclado e borra de café para uso na construção civil*. Dissertação (Doutorado em Ciência e tecnologia de polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ, 161p.
- CHEN, H., JACOBS, O., WU, W., RUDIGER, G., e SCHADEL, B. (2007). Effect of dispersion method on tribological properties of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites. *Polymer Testing*, 26(3), 351–360.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB) (2016). Acompanhamento da Safra Brasileira-Primeira Estimativa Café, Safra 2016. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_01_20_09_24_06_boletim_cafe_-_janeiro_2016.pdf.
- COONEY, T. (2009). *Epoxidised Resins from Natural Renewable Resources*. Dissertação (Bachelor in Engineering- Mechanical). University of Southern Queensland, 90f.
- CRAIG, A. P., FRANCA, A. S., & OLIVEIRA, L. S. (2012). Discrimination between defective and non-defective roasted coffees by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. *LWT-Food Science and Technology*, 47(2), 505–511.
- DA SILVA, Y. M., SOUZA, I. E. S., DOS SANTOS, J. V, e LEITE, M. (2013). Reutilização da fibra da casca do coco verde para a produção de matéria prima industrial. *Caderno de Graduação-Ciências Exatas E Tecnológicas-UNIT*, 1(3), 91–98.
- DENG, W., ROMLI, F. I., ALIAS, A. N., RAFIE, A. S. M., e MAJID, D. L. A. A. (2012). Factorial Study on the Tensile Strength of a Coir Fiber-Reinforced Epoxy Composite. *AASRI Procedia*, 3, 242–247.
- DEVIREDDY, S. B. R., e BISWAS, S. (2016). Thermo-physical properties of short banana-jute fiber-reinforced epoxy-based hybrid composites. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 0(0), 1–13.

- DIRCEU, J., JUNIOR, M., e FROLLINI, E. (2006). *Fibras De Sisal: Estudo de propriedades E modificações químicas Visando Aplicação em Compósitos de matriz fenólica*. Dissertação (Doutorado em Ciências (Físico-química)), Instituto de química, Universidade de são paulo, 272p.
- DJILANI, C., ZAGHDOUDI, R., MODARRESSI, A., ROGALSKI, M., DJAZI, F., e LALLAM, A. (2012). Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. ***Chemical Engineering Journal***, 189, 203–212.
- DOGAN, T. H. (2016). The testing of the effects of cooking conditions on the quality of biodiesel produced from waste cooking oils. ***Renewable Energy***, 94, 466–473.
- DRUMOND, F. B. **Metodologia de otimização de processos**. 1993. Departamento de Estatística da UFMG, Departamento de Tecnologia Mineral do CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Minas Gerais.
- DUTRA, R. C. L., SOARES, B. G., CAMPOS, E. A., e SILVA, J. L. G. (2000). Hybrid composites based on polypropylene and carbon fiber and epoxy matrix. ***Polymer***, 41(10), 3841–3849.
- ESPANA, J. M., SÁNCHEZ-NACHER, L., BORONAT, T., FOMBUENA, V., e BALART, R. (2012). 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.
- ESPINOSA, P. A. F. (2014). Propriedades Mecânicas, Adesivas e Adsorção de Água de Polímeros Epoxídicos. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia. Universidade Federal de Itajubá, 76p.
- ESPINOZA, J. D., HAAGENSON, D. M., PRYOR, S. W., ULVEN, C. A., e WIENSERBON, D. P. (2009). Production and characterization of epoxidized canola oil. ***American Society of Agricultural and Biological Engineers***, 52(4), 1289–1297.

- ESPIÑOZA, J. D., NERENZ, B. A., HAAGENSON, D. M., CHEN, Z., ULVEN, C. A., e WIESENBORN, D. P. (2011). Comparison of curing agents for epoxidized vegetable oils applied to composites. ***Polymer Composites***, 32(11), 1806–1816.
- FARUK, O., BLEDZKI, A. K., FINK, H. P., e SAIN, M. (2014). Progress report on natural fiber reinforced composites. ***Macromolecular Materials and Engineering***, 299(1), 9–26.
- FAO. CODEX STAN 210-1999 - CODEX STANDARD FOR NAMED VEGETABLE OIL 1999.
- FENGEL, D., e WEGENER, G. (1989). *Wood: Chemistry, Ultrastructure and Reactions*. Berlin: Water de Gruyter.
- FISCH, W., e HOFMANN, W. (1954). The curing mechanism of epoxy resins. ***Journal of Polymer Science***, 12, 497–502.
- FONTOURA, C. M. (2009). *Desenvolvimento de hélice de material compósito polimérico utilizando a Moldagem por Transferência de Resina*. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, 99p.
- FREIRE, P. C. M., MANCINI-FILHO, J., e FERREIRA, T. A. P. (2013). Major physical and chemical changes in oils and fats used for deep frying: Regulation and effects on health. ***Revista de Nutrição***, 26(3), 353–358.
- GARCIA-GARCIA, D., CARBONELL, A., SAMPER, M. D., GARCIA-SANOQUERA, D., e BALARTH, R. (2015). Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder. ***Composites Part B: Engineering***, 78, 256–265.
- GEHLEN, L. R. (2014). *Efeito da Utilização de Fibras Lignocelulósicas (Açaí e Curauá) em Compósitos com Matriz de Resina Poliéster Insaturado*. Mestrado (Engenharia dos Materiais), Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Parana, 104p.

- GERBASE, A. E., PETZHOLD, C. L., e COSTA, A. P. O. (2002). Dynamic mechanical and thermal behavior of epoxy resins based on soybean oil. ***Journal of the American Oil Chemists' Society***, 79(8), 797–802.
- GOUD, V. V, DINDA, S., PATWARDAN, A. V, e PRADHAN, N. C. (2010). Epoxidation of Jatropha (*Jatropha curcas*) oil by peroxyacids. ***Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering***, 5(2), 346–354.
- GOUD, V. V, PATWARDHAN, A. V, DINDA, S., e PRADHAN, N. C. (2007). Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin. ***Chemical Engineering Science***, 62(15), 4065–4076.
- GUPTA, A. P., AHMAD, S., e DEV, A. (2004). Development of novel bio-based soybean oil epoxy resins as a function of hardener stoichiometry. ***Polymer-Plastics Technology and Engineering***, 49(7), 657–661.
- HENDRIKS, A., e ZEEMAN, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. ***Bioresource Technology***, 100(1), 10–18.
- HERTER, F. F. (2010). Desempenho De Compósitos Tri-Componente Epóxi / Fibra De Vidro / Hidróxidos Duplos Lamelares. Trabalho de Diplomação, Escola de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, 66p.
- HOLANDA, E. B. das N. (2013). Morfologia e propriedades mecânicas da fibra de sisal unidirecional e em sobreposição de compósito com resina epóxi. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica), Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, 82p.
- HONG, J., LUO, Q., WAN, X., PETROVIĆ, Z., e SHAH, B. K. (2011). Biopolymers from vegetable oils via catalyst-and solvent-free “Click” chemistry: effects of cross-linking density. ***Biomacromolecules***, 13(1), 261–266.
- HUDA, M. S., DRZAL, L. T., MOHANTY, A. K., e MISRA, M. (2007). The effect of silane treated-and untreated-talc on the mechanical and physico-mechanical properties of poly (lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites. ***Composites Part B: Engineering***, 38(3), 367–379.

- HUSSEINSYAH, S., e MOSTAPHA, M. (2011). The effect of filler content on properties of coconut shell filled polyester composites. *Malaysian Polymer Journal*, 6(1), 87–97.
- ICHETAONYE, S. I., MADUFOR, I. C., YIBOWEY, M. E., e ICHETAONYE, D. N. (2015). Physico-Mechanical Properties of Luffa aegyptiaca Fiber Reinforced Polymer Matrix Composite. *Open Journal of Composite Materials*, 5 (October), 110–117.
- IMOISILI, P. E., IBEGBULAM, C. M., e ADEJUGBE, T. I. (2012). Effect of Concentration of Coconut Shell Ash on the Tensile Properties of Epoxy Composites. *The Pacific Journal of Science and Technology*, 13(1), 463–468.
- JOHN, M. J., e ANANDJIWALA, R. D. (2008). Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*, 29(2), 187–207.
- JÚNIOR, J. H. S., JÚNIOR, H. L. O., AMICO, S. C., e AMADO, F. D. (2012). Study of hybrid intralaminar curaua/glass composites. *Materials & Design*, 42, 111–117.
- JUVANDES, L. F. (2012). *Reforço e Reabilitação de Estruturas de Betão Usando Materiais Compósitos de “CFRP.”* Dissertação (Doutorado em Engenharia Civil), Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Porto, 396p.
- KABIR, M. M., WANG, H., LAU, K. T., e CARDONA, F. (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2883–2892.
- KABIR, M. M., WANG, H., LAU, K. T., CARDONA, F., e ARAVINTHAN, T. (2012). Mechanical properties of chemically-treated hemp fibre reinforced sandwich composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(2), 159–169.
- KALIA, S., KAIYH, B. S., e KAUR, I. (2011). *Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites: green chemistry and technology*. Springer Science and Business Media.

- KARGER-KOCSIS, J., GRISHCHUK, S., SOROCHYNSKA, L., e RONG, M. Z. (2014). Curing, gelling, thermomechanical, and thermal decomposition behaviors of anhydride-cured epoxy (DGEBA)/epoxidized soybean oil compositions. ***Polymer Engineering & Science***, 54(4), 747–755.
- KEULEN, C., ROCHA, B., YILDIZ, M., e SULEMAN, A. (2010). Monitoring the manufacturing, quality and structural health of resin transfer molded components. ***International Symposium on NDT in Aerospace***, 8.
- Kim, J. T., e Netravali, A. N. (2010). Mercerization of sisal fibers: Effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. ***Composites Part A: Applied Science and Manufacturing***, 41(9), 1245–1252.
- KUMAR, S., SAMAL, S.K., MOHANTY, S., e NAYAK, S. K. (2017). Epoxidized soybean oil based epoxy blend cured with Anhydride based crosslinker: Thermal and Mechanical Characterization. ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, 56(3), 687-698.
- KHOT, S. N., LASCALA, J. J., CAN, E., MORYE, S. S., WILLIAMS, G. I., PALMES, G. R., e WOOL, R. P. (2001). Development and application of triglyceride-based polymers and composites. ***Journal of Applied Polymer Science***, 82(3), 703–723.
- LACERDA, K. A., SILVA, W. M. D., VILELA, J. J., SANTOS, A. A. D., LAMEIRAS, F. S., e FURTADO, C. A. (2014). Influence of resin/hardener stoichiometric ratios on the mechanical properties of hierarchical ternary composites-epoxy resin/woven carbon fiber/carbon nanotubes. ***Polímeros***, 24(2), 222–227.
- LAGE, F. C. (2015). *Produção e Caracterização Química, Térmica e Mecânica de Resinas Epóxi a Base de óleos Vegetais Para Aplicação em Soldagem a Arco Com Eletrodos Revestidos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Minas Gerais, 120p.
- LEÃO, R. M., LUZ, S. M., ARAUJO, J. A., e NOVACK, K. (2015). Surface Treatment of Coconut Fiber and its Application in Composite Materials for Reinforcement of Polypropylene. ***Journal of Natural Fibers***, 12(6), 574–586.

- LEE, YUNUS, W., ZIN, W. M., YEONG, S. K., ABDULLAH, D. K., e LIM, W. H. (2009). Optimization of the epoxidation of methyl ester of palm fatty acid distillate. ***Journal of Oil Palm Research***, 21(2), 675–682.
- LEE, H. K., PARK, Y. G., JEONG, T., e SONG, Y. S. (2015). Green nanocomposites filled with spent coffee grounds. ***Journal of Applied Polymer Science***, 132(23), 1–6.
- LI, PICKERING, K. L. (2008). Hemp fibre reinforced composites using chelator and enzyme treatments. ***Composites Science and Technology***, 68(15), 3293–3298.
- LI, TABIL, L. G., e PANIGRAHI, S. (2007). Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. ***Journal of Polymers and the Environment***, 15(1), 25–33.
- LI, WANG, X. (2015). Bio-lubricants Derived from Waste Cooking Oil with Improved Oxidation Stability and Low-temperature Properties. ***Journal of Oleo Science***, 64(4), 367–374.
- LIU, Z., ERHAN, S. Z., e XU, J. (2005). Preparation, characterization and mechanical properties of epoxidized soybean oil/clay nanocomposites. ***Polymer***, 46(23), 10119–10127.
- LIU, Z. S., ERHAN, S. Z., XU, J., e CALVERT, P. D. (2002). Development of soybean oil-based composites by solid freeform fabrication method: Epoxidized soybean oil with bis or polyalkyleneamine curing agents system. ***Journal of Applied Polymer Science***, 85(10), 2100–2107.
- LLIGADAS, G., RONDA, J. C., GALIA, M., e CADIZ, V. (2013). Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. ***Materials Today***, 16(9), 337–343.
- MACHADO, E. M. S., RODRIGUEZ, R. M., TEIXEIRA, J. A., e MUSSATTO, S. I. (2012). Growth of fungal strains on coffee industry residues with removal of polyphenolic compounds. ***Biochemical Engineering Journal***, 60(0), 87–90.
- MARINUCCI, G. (2011). *Materiais Compósitos Poliméricos: Fundamentos e Tecnologia*. São Paulo: Artliber Editora.

- MARTINEZ, C. B. (2011). Estudo da Influência do Ciclo de Cura nas Propriedades Mecânicas de Compósitos Fabricados pelo Processo de Infusão de Resina. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 104p.
- MARTINS, S., MUSSATTO, S. I., MARTÍNEZ, Avila, G., MONTAÑEZ, Saenz, J., AGUILAR, C. N., e TEIXEIRA, J. A. (2011). Bioactive phenolic compounds: Production and extraction by solid-state fermentation. *A Review. **Biotechnology Advances***, 29(3), 365– 373.
- MATHEUS, Y., VELOSO, S., FREITAS, L., BERNARDO, H., FILHO, A., LEITE, M. S., ARAUJO, L. (2012). Rotas para Reutilização de Óleos Residuais de fritura. ***Caderno de Graduação-Ciências Exatas E Tecnológicas-UNIT***, 1(1), 11–18.
- MAY, C. A. (1988). *Epoxy Resins: chemistry and technology*. (M. Decker, Ed.). New York.
- MOTA, R. C. S. (2010). Análise da viabilidade técnica de utilização da fibra de bananeira com resina sintética em compósitos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 108p.
- MOUSTAFA, H., GUIZANI, C., e DUFRESNE, A. (2017). Sustainable biodegradable coffee grounds filler and its effect on the hydrophobicity, mechanical and thermal properties of biodegradable PBAT composites. ***Journal of Applied Polymer Science***, 134(8), 44498–44498.
- MUNGROO, R., PRADHAN, N. C., GOUD, V. V, e DALAI, A. K. (2008). Epoxidation of canola oil with hydrogen peroxide catalyzed by acidic ion exchange resin. ***Journal of the American Oil Chemists' Society***, 85(9), 887–896.
- MURTHY, P. S., e NAIDU, M. M. (2012). Sustainable management of coffee industry by-products and value addition. ***Resources, Conservation and Recycling***, 66, 45–58.
- MUSSATTO, S. I., CARNEIRO, L. M., SILVA, J. P., ROBERTO, I. C., e TEIXEIRA, J. A. (2011). A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. ***Carbohydrate Polymers***, 83(2), 368–374.

- MUSSATTO, S. I., MACHADO, E. M. S., CARNEIRO, L. M., e TEIXEIRA, J. A. (2012). Sugars metabolism and ethanol production by different yeast strains from coffee industry wastes hydrolysates. ***Applied Energy***, 92, 763–768.
- NETO, S. A. R., ARAUJO, M. A. M., SOUZA, F. V. D., MATTOSO, L. H. C., e MARCONCINI, J. M. (2013). 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.
- OJHA, S., RAGHAVENDRA, G., e ACHARYA, S. K. (2014). A comparative investigation of bio waste filler (wood apple-coconut) reinforced. ***Polymer Composites***, 35(1), 180–185.
- OROZCO, M. I., PRIEGO-CAPOTE, F., e LUQUE DE CASTRO, M. D. (2011). Influence of deep frying on the unsaponifiable fraction of vegetable edible oils enriched with natural antioxidants. ***Journal of Agricultural and Food Chemistry***, 59(13), 7194–7202.
- OTERO, R. L. S., CANALE, L. C. F., SCHICCHI, D. S., e AGALLOTIS, E. (2013). Epoxidized Soybean Oil: Evaluation of Oxidative Stabilization and Metal Quenching / Heat Transfer Performance. ***Journal of Materials Engineering and Performance***, 22(7), 1937–1944.
- OZTURK, A., KAYNAK, C., e TINCER, T. (2001). Effects of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resin. ***European Polymer Journal***, 37(12), 2353–2363.
- PALUVAI, N. R., MOHANTY, S., e NAYAK, S. K. (2015). Synthesis and characterization of acrylated epoxidized castor oil nanocomposites. ***International Journal of Polymer Analysis and Characterization***, 20(4), 298–306.
- PARDINI, L. C. e L. N. (2006). *Compósitos Estruturais—Ciência e Tecnologia*. São Paulo: Ed. Edgard Blucher.

- PENJUMRAS, P., RAHMAN, R. A., TALIB, R. A., e ABDAN, K. (2015). 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.
- PETROVI, Z. S., ZLATANIC, A., LAVA, C. C., e SINADINOVIC-FISER, S. (2002). Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids—kinetics and side reactions. ***European Journal of Lipid Science and Technology***, 104(5), 293–299.
- PFISTER, D. P., XIA, Y., e LAROCK, R. C. (2011). Recent advances in vegetable oil-based polyurethanes. ***ChemSusChem***, 4(6), 703–717.
- PIRES, G., PEREIRA, D. S., DIAS FILHO, N. L., e VECCHIA, G. D. (2005). Caracterização físico-química e mecânica do sistema éster de Silsexquioxano/Resina Epóxi Dgeba/Dietilenotriamina. ***Revista Matéria***, 10(2), 317–330.
- PLAZA, M. G., GONZÁLEZ, A. S., PEVIDA, C., PIS, J. J., e RUBIERA, F. (2012). Valorisation of spent coffee grounds as CO₂ adsorbents for postcombustion capture applications. ***Applied Energy***, 99, 272–279.
- PRABHAKAR, M. N., SHAH, A. U. R., RAO, K. C., e SONG, J.-I. (2015). Mechanical and thermal properties of epoxy composites reinforced with waste peanut shell powder as a bio-filler. ***Fibers and Polymers***, 16(5), 1119–1124.
- PRADHAN, S., PANDEY, P., MOHANTY, S., e NAYAK, S. K. (2016). Insight on the Chemistry of Epoxy and Its Curing for Coating Applications: A Detailed Investigation and Future Perspectives. ***Polymer-Plastics Technology and Engineering***, 55(8), 862–877.
- PRITHIVIRAJAN, R., JAYABAL, S., e BHARATHIRAJA, G. (2015). Bio-based composites from waste agricultural residues: mechanical and morphological properties. ***Cellul Chem Technol***, 49(1), 65–68.
- RABELO, S. C., FONSECA, N. A., ANDRADE, R. R., FILHO, R. M., e COSTA, A. C. (2011). Ethanol production from enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse pretreated with lime and alkaline hydrogen peroxide. ***Biomass and Bioenergy***, 35(7), 2600–2607.

- RANA, S., ALAGIRUSAMY, R., e JOSHI, M. (2011). Development of carbon nanofibre incorporated three phase carbon/epoxy composites with enhanced mechanical, electrical and thermal properties. ***Composites Part A: Applied Science and Manufacturing***, 42(5), 439–445.
- REFAAT, A. A. (2010). Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. ***International Journal of Environmental Science and Technology***, 7(1), 183–213.
- REIS, K. C., PEREIRA, L., MELO, I. C. N., MARCONCINI, J. M., TRUGUILHO, P. F., e TONOLI, G. H. D. (2015). Particles of coffee wastes as reinforcement in polyhydroxybutyrate (PHB). ***Based Composites Materials Research***, 18(3), 546–552.
- RICO, J. A. P., SAUER, I. L. (2015). A review of Brazilian biodiesel experiences. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, 45, 513–529.
- RODRIGUES, M. R. A. (1992). *Estudo da reação de cura da resina epoxi (araldit f) com anidrido ftálico e trietilamina como iniciador*. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade federal do Rio Grande do Sul, 112p.
- ROMANZINI, D., LAVORATTI, A., ORNAGHI, H. L., AMICO, S. C., e ZATTERA, A. J. (2013). Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites. ***Materials & Design***, 47, 9–15.
- SAHEB, D. N., e JOG, J. (1999). Natural fiber polymer composites: a review. ***Advances in Polymer Technology***, 18(4), 351–363.
- SAITHAI, P., LECOMTE, J., DUBREUCQ, E., e TANRATTANAKUL, V. (2013). Effects of different epoxidation methods of soybean oil on the characteristics of acrylated epoxidized soybean oil-co-poly(methyl methacrylate) copolymer. ***Express Polymer Letters***, 7(11), 910–924.
- SAMARTH, N. B., e MAHANWAR, P. A. (2015). Modified vegetable oil based additives as a future polymeric material—Review. ***Open Journal of Organic Polymer Materials***, 5(01), 1.

- SAMPAIO, A., DRAGONE, G., VILANOVA, M., OLIVEIRA, J. M., TEIXEIRA, J. A., and MUSSATTO, S. I. (2013). Production, chemical characterization, and sensory profile of a novel spirit elaborated from spent coffee ground. ***LWT-Food Science and Technology***, 54(2), 557–563.
- SAMPER, M. D., FOMBUENA, V., BORONAT, T., GARCÍA-SANOQUERA, D., e BALART, R. (2012). Thermal and mechanical characterization of epoxy resins (ELO and ESO) cured with anhydrides. ***Journal of the American Oil Chemists' Society***, 89(8), 1521–1528.
- SANTOS, F. A., QUEIRÓZ, J. H., COLODETTE, J. ., FERNANDES, S. A., e GUIMÃRES, V. M. (2012). Potencial da palha de cana de açúcar para produção de etanol. ***Quimica Nova***, 35(5), 1004–1010.
- SASAKLI, C., WANAKA, M., TAKAGI, H., TAMURA, S., ASADA, C., e NAKAMURA, Y. (2013). Evaluation of epoxy resins synthesized from steam-exploded bamboo lignin. ***Industrial Crops and Products***, 43, 757–761.
- SAURABH, T., PATNAIK, M., BHAGT, S. L., e RENGE, V. C. (2011). EPOXIDATION OF VEGETABLE OILS: A REVIEW. ***International Journal of Advanced Engineering Technology***, 2, 491–501.
- SAURABH, T., PATNAIK, M., BHAGT, S., e RENGE, V. (2011). Epoxidation of vegetable oils: ***A Review. Int. J. Adv. Eng. Technol***, 2, 491–501.
- SHAGAL, M. H., BARMINAS, J. T., ALIYU, B. A., e OSEMEAHON, S. A. (2013). Epoxidation of Ximenia americana seed oil. ***Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels***, 4(4), 72–77.
- SHAHZAD, A. (2012). Hemp fiber and its composites. *A Review. Journal of Composite Materials*, 46(8), 973–986.
- SHIH, Y. F., CAI, J. X., KUAN, C. S., e HSIEH, C. F. (2012). Plant fibers and wasted fiber/epoxy green composites. ***Composites Part B: Engineering***, 43(7), 2817–2821.

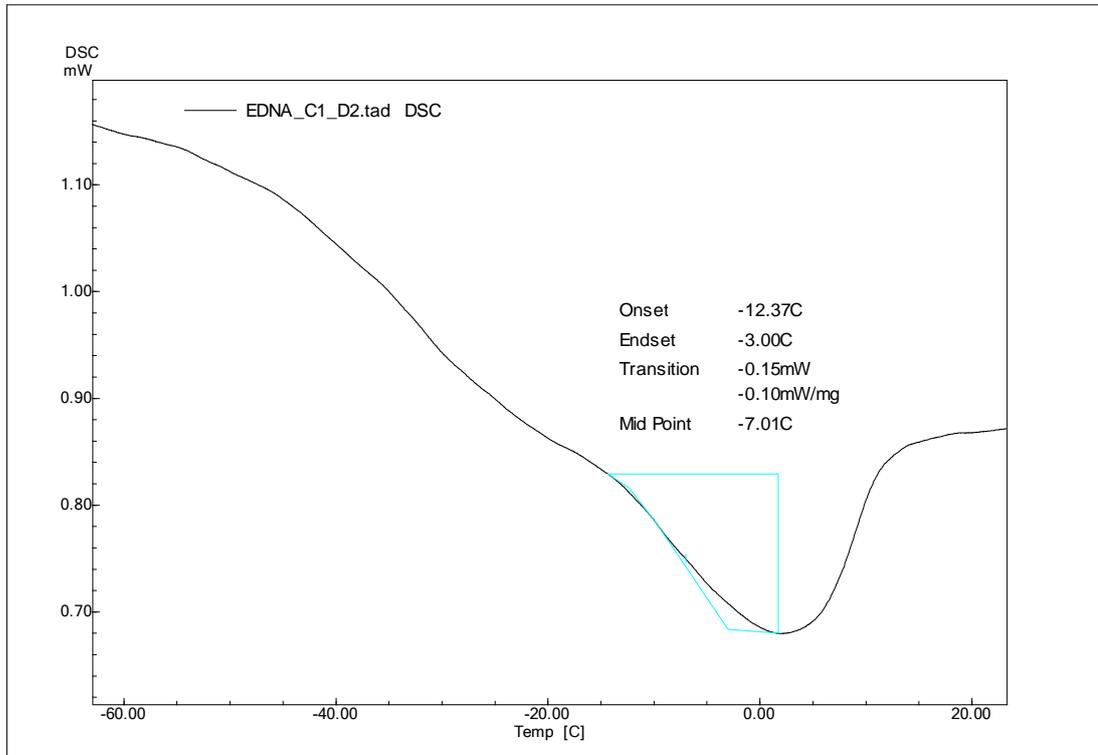
- SILVA, NEBRA, S. A., SILVA, M. J. M., e SANCHEZ, C. G. (1998). The use of biomass residues in the Brazilian soluble coffee industry. *Biomass and Bioenergy*, 14(5), 457–467.
- SILVA, R., HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E. C., e RUBIRA, A. F. (2009). Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites. *Química Nova*, 32(3), 661–671.
- SILVESTRE FILHO, G. D. (2001). Comportamento mecânico do poliuretano derivado do óleo de mamona reforçado com fibra de carbono: Contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 192p.
- SINHA, E., e PANIGRAHI, S. (2009). Effect of plasma treatment on structure, wettability of jute fiber and flexural strength of its composite. *Journal of Composite Materials*, 43(17), 1791–1802.
- SOARES, B. B. P., LUNARDI, V. M., e MALACRIDA, C. R. (2005). Physico-chemical alterations of sunflower, corn and soybean oils in deep fat frying. *Química Nova*, 28(6), 947–951.
- SOBRINHO, L. L. (2009). Desenvolvimento de tubos compósitos para possíveis aplicações como risers. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, 133p.
- SOTENKO, M. V, COLES, S. R., MCEWEN, I., DE CAMPOS, R., BARKER, G. C., e KIRWAN, K. (2016). Biodegradation as natural fibre pre-treatment in composite manufacturing. *Green Materials*, 4(1), 8–17.
- SOUZA, S. F. D. (2010). Obtenção de nanofibras de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrônômica), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 86p.

- SUSIN, S. B. (2010). Avaliação das Técnicas de Dispersão Mecânica e Ultrassônica de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas em Resina Epóxi. Dissertação (Mestrado em Materiais), Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, 96p.
- TAJVIDLI, M., e TAKEMURA, A. (2011). Effects of reprocessing on the hygroscopic behavior of natural fiber high-density polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **122(2)**, 1258–1267.
- TAKASHI, T., EMI, O., HIROSHI, U., e TAKASHI, E. (2011). Biocomposites from Epoxidized Soybean Oil and Cellulose Ultrafine Fibers. *ネットワークポリマー*, **32(2)**, 78–82.
- TANAMATI, A. A. C., GODOY, H. T., COTTICA, S. M., OLIVEIRA, C. C., SOUZA, N. E., e VISENTAINER, J. V. (2010). 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.
- TARGA, G. N. (2011). Compósito Reforçado por Laminado de Bambu com Matriz de Poliuretano e Epóxi: Desenvolvimento, Produção e Caracterização Mecânica. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 106p.
- TEIXEIRA, M. G. (2005). Aplicação de conceitos da ecologia industrial para a produção de materiais ecológicos: o exemplo do resíduo de madeira. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologia Ambiental no Processo Produtivo), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 159p.
- TENA, N., APARICIO-RUIZ, R., e GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L. (2014). Use of polar and nonpolar fractions as additional information sources for studying thermoxidized virgin olive oils by FTIR. *Grasas Y Aceites*, **65(3)**, e030.
- THEN, Y. Y., IBRAHIM, N. A., ZAINUDDIN, N., CHIENG, B. W., ARIFFIN, H., e YUNUS, W. M. Z. W. (2015). Influence of alkaline-peroxide treatment of fiber on the mechanical properties of oil palm mesocarp fiber/poly (butylene succinate) biocomposite. *BioResources*, **10(1)**, 1730–1746.

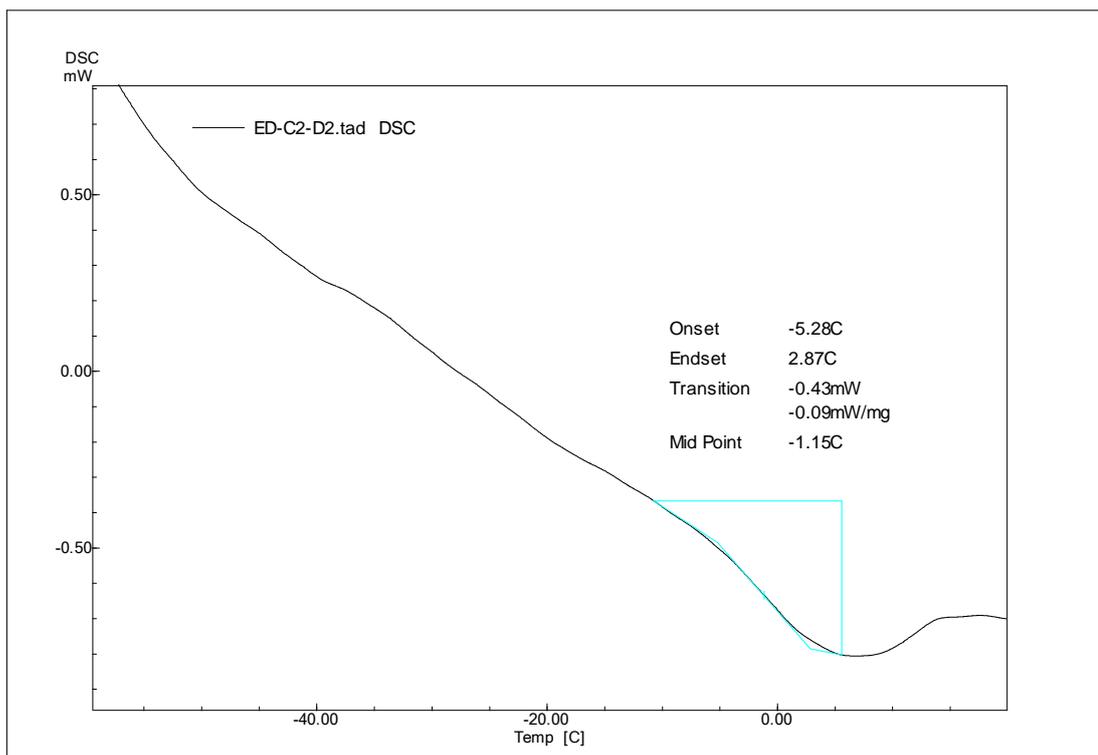
- TORRES, S., QUINTÃO, L. J., SARTORI, M. A., DE OLIVEIRA, G., e LIMA, T. (2011). A COMPOSTAGEM COMO ALTERNATIVA PARA APROVEITAMENTO DA BORRA DE CAFÉ. **Centro Científico Conhecer**, 7(13), 1068–1075.
- ULLAH, Z., BUSTAM, M. A., e MAN, Z. (2015). Biodiesel production from waste cooking oil by acidic ionic liquid as a catalyst. **Renewable Energy**, 77, 521–526.
- VAIBHAV, V. G., NARAYAN, C. P., e ANAND, V. P. (2006). Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil by H₂O₂. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 83(7), 635–640.
- VEGRO, C. L., e CARVALHO, F. C. (2006). Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento agroindustrial do café. **Informações Economicas**, 24, 9–16.
- WANG, JIANG, J. X., XU, F., e SUN, R. C. (2009). Influence of steaming pressure on steam explosion pretreatment of Lespedeza stalks (*Lespedeza cryptobotrya*): Part 1. Characteristics of degraded cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, 94(9), 1379–1388.
- WANG, B., PANIGRAHI, S., TABIL, L., e CRERAR, W. (2007). Pre-treatment of Flax Fibers for use in Rotationally Molded Biocomposites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, 26(5), 447–463.
- WERKEMA, M. C. C., e Aguiar, S. (1996). Planejamento e análise de experimentos: como identificar e avaliar as principais variáveis influentes em um processo. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, Escola de Engenharia da UFMG.
- WOOL, R. P., e SUN, X. S. (2005). *Polymers and Composite Resins from Plant Oils in Bio-Based Polymers and Composites*. 56-111.
- XIAO, B., SUN, X., e SUN, R. (2001). Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. **Polymer Degradation and Stability**, 74(2), 307–319.

- YAN, J., GU, B., e SUN, B. (2013). Dynamic response and stability of basalt woven fabric composites under impulsive compression. ***Journal of Reinforced Plastics and Composites***, 32(2), 137–144.
- YANG, H., WANG, X., YU, B., SONG, L., Hu, Y., e YUEN, R. K. (2012). Effect of borates on thermal degradation and flame retardancy of epoxy resins using polyhedral oligomeric silsesquioxane as a curing agent. ***Thermochimica Acta***, 535, 71–78.
- YANGA, Y., BOOMA, R., IRIONB, B., HEERDENB, D., KUIPERC, P., e WITA, H. (2012). Process Intensification. ***Chemical Engineering and Processing***, 51, 53–68.
- ZACHARUK, M., BEK CER, D., COELHO, L. A., e PEZZIN, S. H. (2011). Estudo da Reação entre polietileno glicol e Resina Epoxídica na presença de n, n-dimetilbenzilamina. ***Polímeros***, 21(1), 73–77.

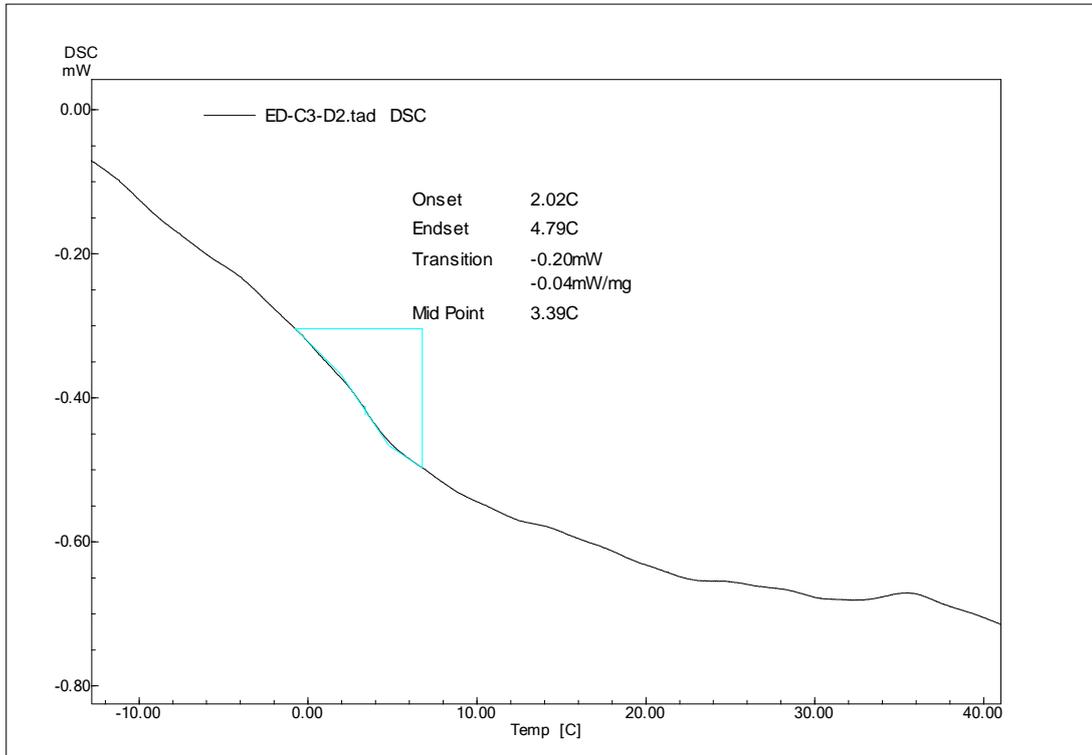
8. ANEXOS



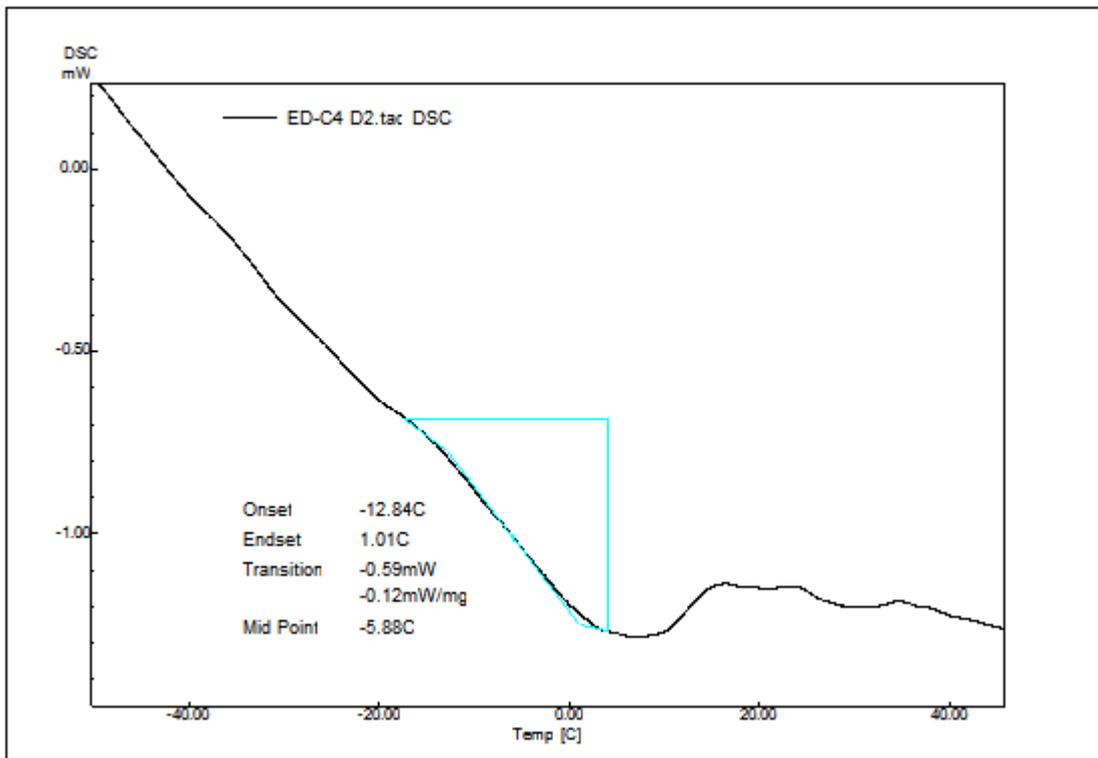
Anexo A-Termograma da análise de DSC para o compósito C1



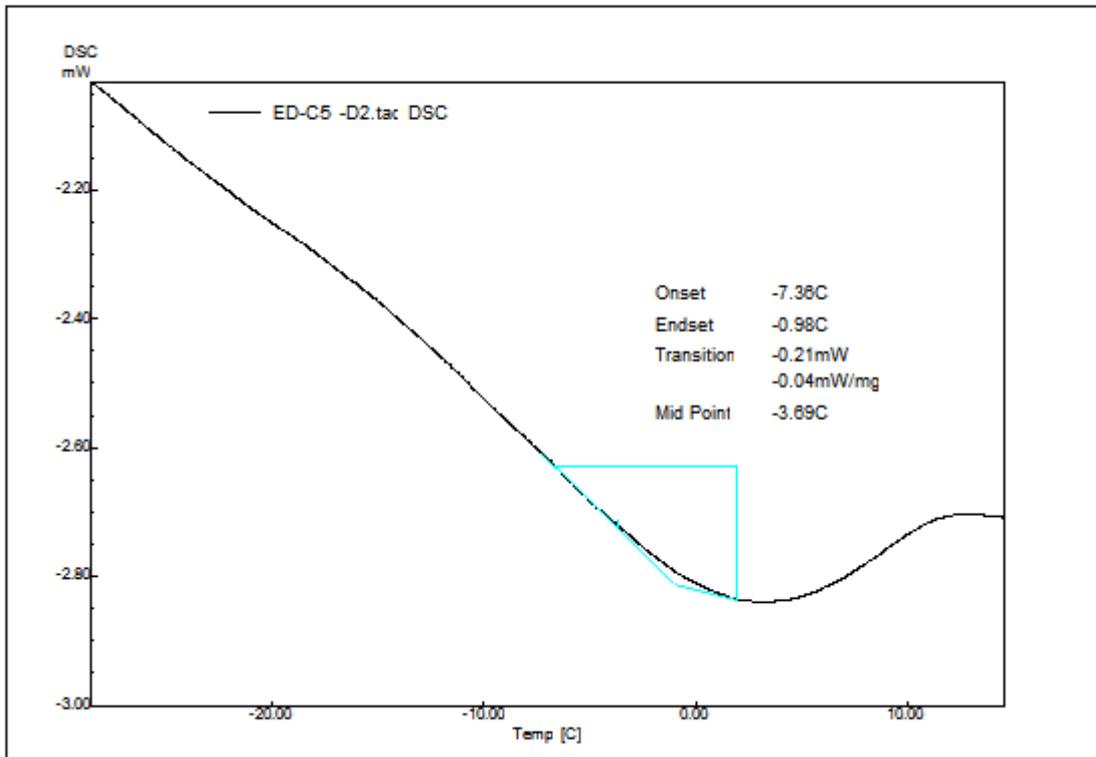
Anexo B-Termograma da análise de DSC para o compósito C2



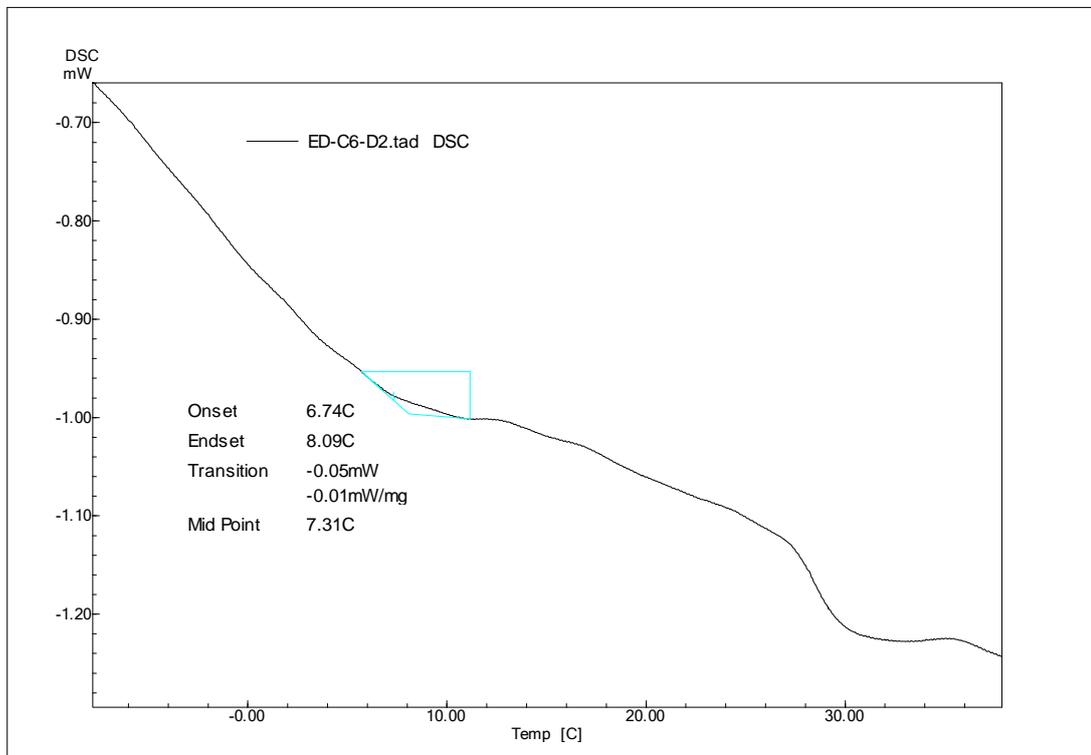
Anexo C-Termograma da análise de DSC para o compósito C3



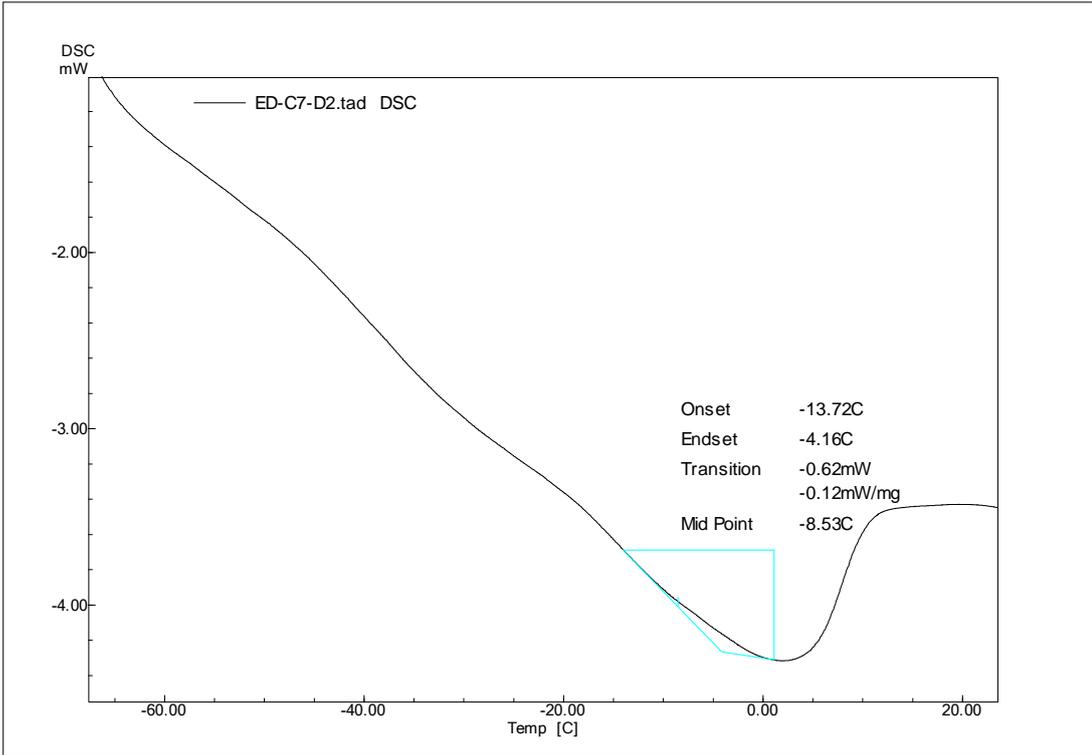
Anexo D-Termograma da análise de DSC para o compósito C4



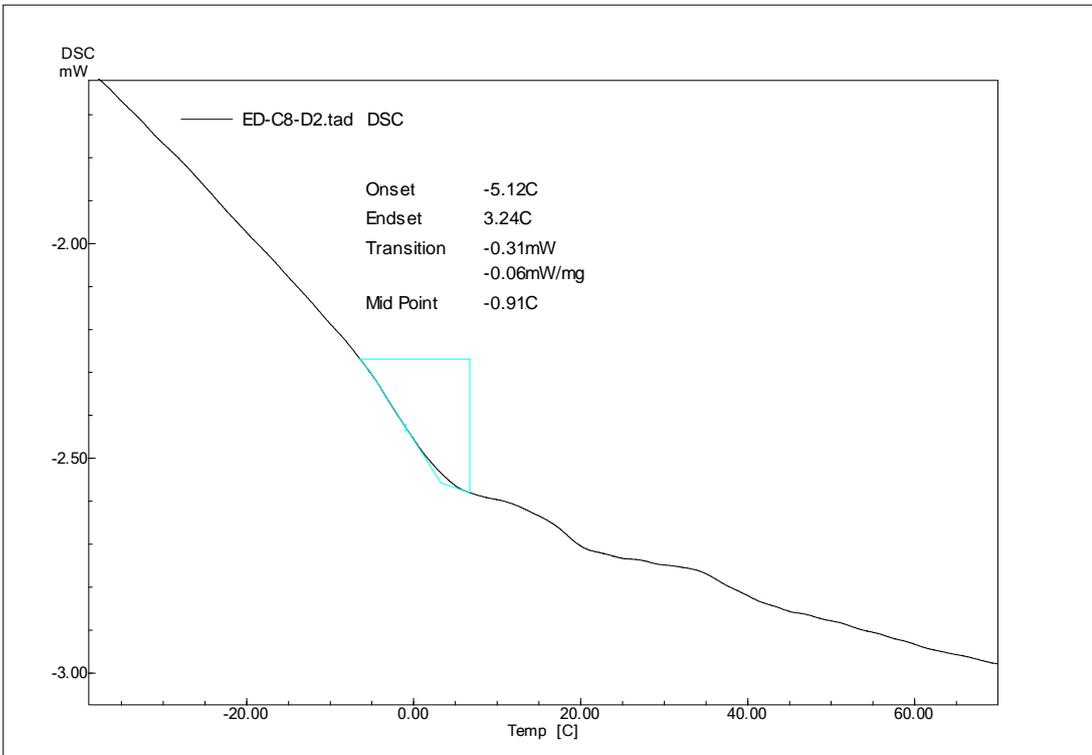
Anexo E-Termograma da análise de DSC para o compósito C5



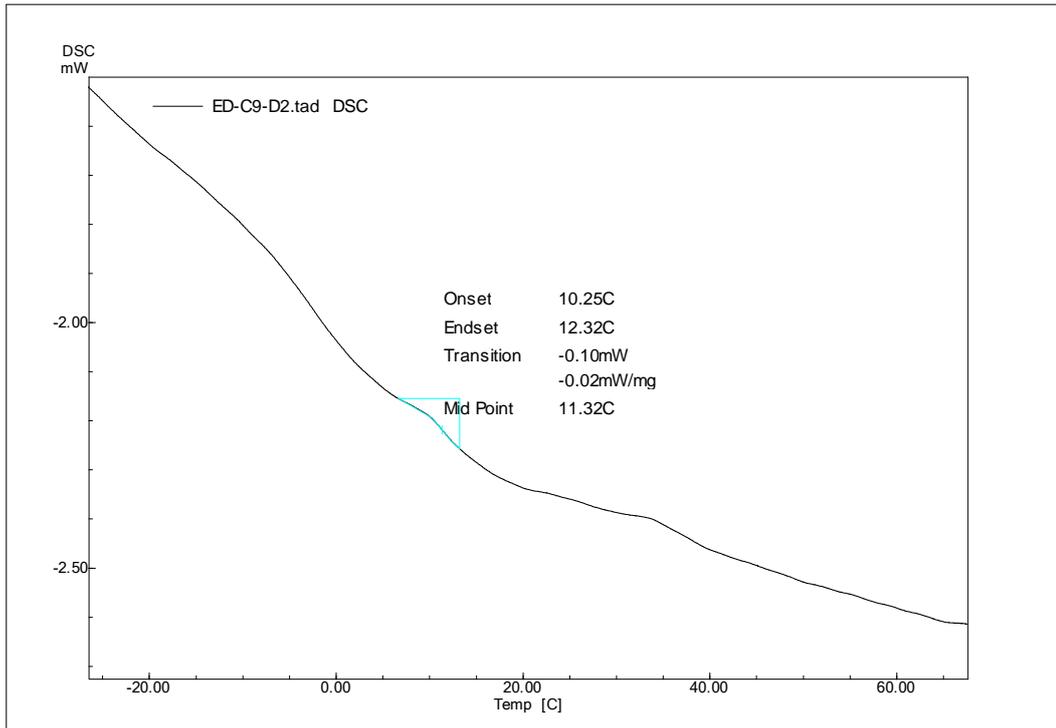
Anexo F-Termograma da análise de DSC para o compósito C6



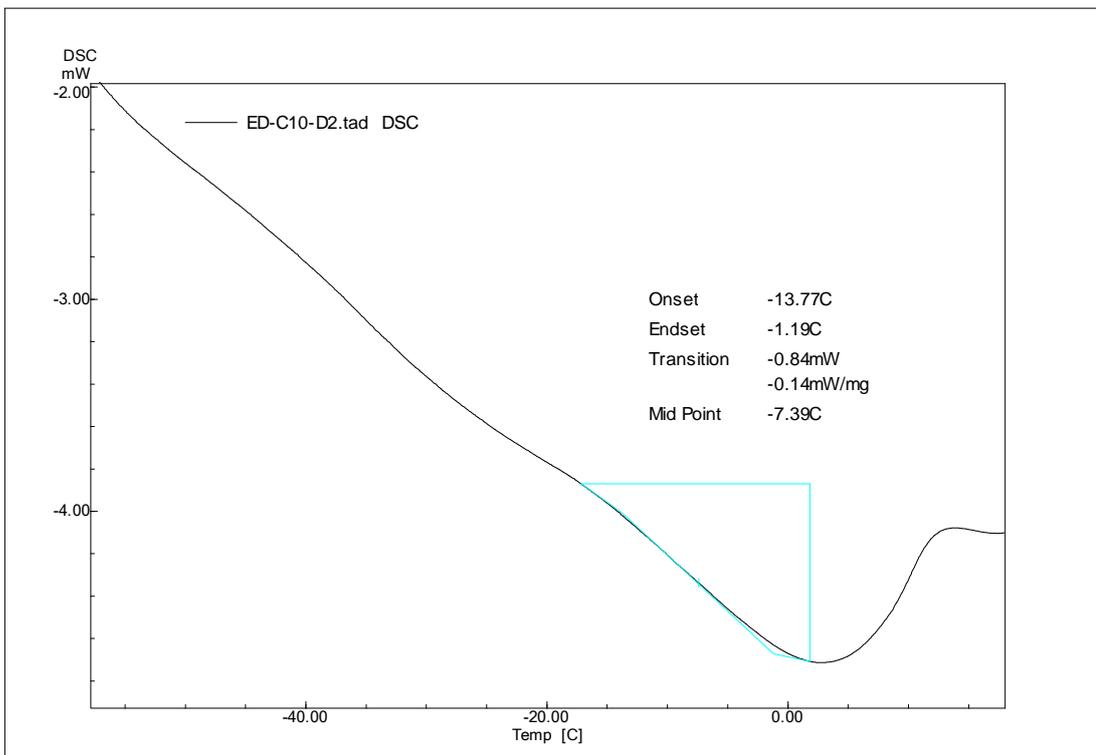
Anexo G-Termograma da análise de DSC para o compósito C7



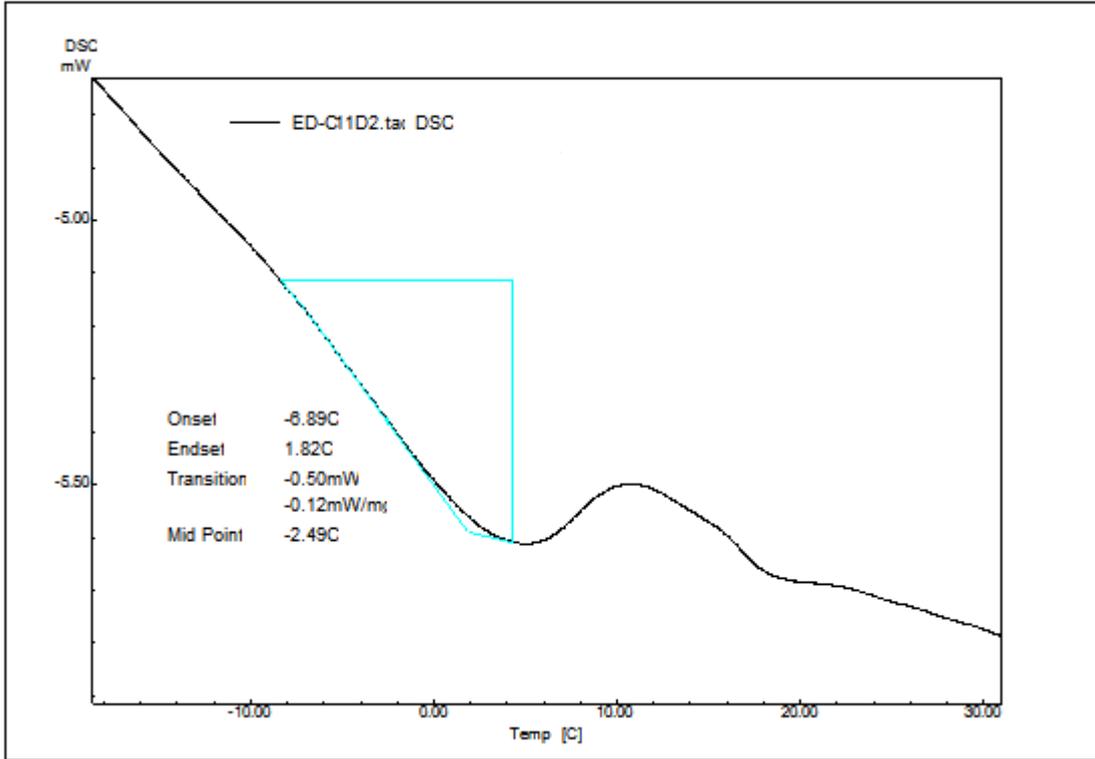
Anexo H-Termograma da análise de DSC para o compósito C8



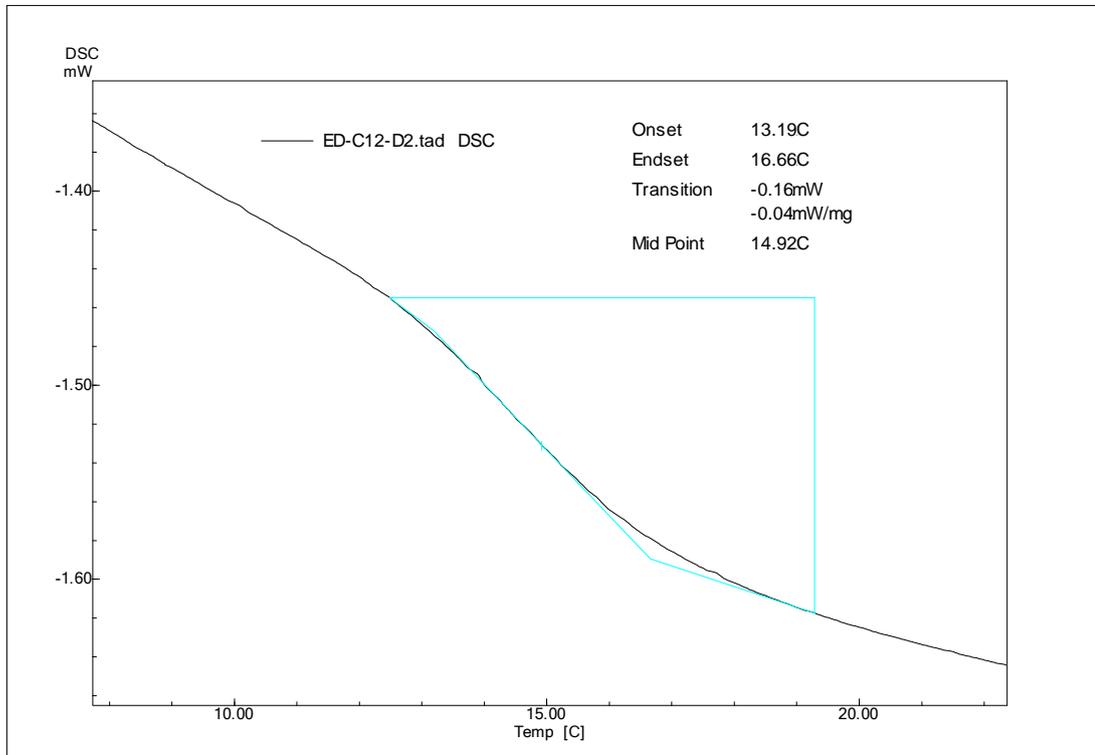
Anexo I-Termograma da análise de DSC para o compósito C9



Anexo J-Termograma da análise de DSC para o compósito C10



Anexo K-Termograma da análise de DSC para o compósito C11



Anexo L-Termograma da análise de DSC para o compósito C12