



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**

**CENTRO DE CIÊNCIAS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**FRANCISCO WANDERSON MOREIRA RIBEIRO**

**PRODUÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS A PARTIR DE MATRIZ POLIBENZOXAZÍ-  
NICA DERIVADA DO LCC REFORÇADA COM FIBRAS DE BAMBU**

**FORTALEZA**

**2016**

FRANCISCO WANDERSON MOREIRA RIBEIRO

PRODUÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS A PARTIR DE MATRIZ POLIBENZOXAZÍNICA  
DERIVADA DO LCC REFORÇADA COM FIBRAS DE BAMBU

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- R369p Ribeiro, Francisco Wanderson Moreira.  
Produção de biocompósitos a partir de matriz polibenzoxazínica derivada do LCC reforçada com fibras de bambu / Francisco Wanderson Moreira Ribeiro. – 2016.  
71 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2016.  
Orientação: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.
1. Benzoxazinas. 2. Polibenzoxazinas. 3. Cardanol. 4. Biocompósito. I. Título.
- CDD 540
-

PRODUÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS A PARTIR DE MATRIZ POLIBENZOXAZÍNICA  
DERIVADA DO LCC REFORÇADA COM FIBRAS DE BAMBU

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Orgânica.

Aprovada em: 19/07/2016.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Claudenilson da Silva Clemente  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Giuseppe Agostino Mele  
Università del Salento (UNISALENTO)

## AGRADECIMENTOS

A elaboração deste trabalho envolveu a colaboração de muitas pessoas sem as quais a realização desta pesquisa seria impossível.

A todos que, direta e indiretamente, contribuíram para realização deste trabalho meu muito obrigado.

Aos meus primeiros mestres, meus pais Otávio e Dejanira.

Aos meus irmãos, Washington, Wellington e Alexandra por acreditarem em mim.

Ao Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira, pela paciência do orientador, pela competência do pesquisador, exemplos para mim.

A Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto por todo auxílio e ensinamentos.

Aos meus colegas do Laboratório Lpt. Especialmente meu grande amigo Lloyd Ryan Viana Kotzebue pelas conversas estimuladoras e amizade.

À Universidade Federal do Ceará pela oportunidade de realizar essa pesquisa em suas dependências.

À Embrapa Agroindústria Tropical pela infraestrutura utilizada em parte dessa pesquisa.

À Funcap e Cnpq pelo auxílio financeiro.

*Trabalho, trabalho, trabalho...*

*(autor desconhecido)*

## RESUMO

O presente trabalho apresenta a síntese de um biocompósito a partir de uma matriz polibenzoxazínica derivada do **LCC** reforçada com fibras de bambu. O cardanol foi isolado a partir do **LCC** técnico via extração líquido/líquido, e então caracterizado por **CG/EM**, **RMN** ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) e **FT-IR**, apresentando um ótimo rendimento 62% ( $\pm 5,0$ ), além de uma elevada pureza (95,7%). Então, uma benzoxazina foi produzida a partir do cardanol como composto fenólico, anilina como amina primária e paraformaldeído via método *solvent free*. A caracterização estrutural do monômero foi realizada por **FT-IR**, **RMN- $^1\text{H}$**  e  $^{13}\text{C}$ , enquanto que o estudo termoanalítico do monômero e polímero por (**DSC**, **TGA**, **DMA**). A síntese de um biocompósito com fibras de bambu não mostrou resultados satisfatórios tendo em vista que sua produção envolvia temperaturas altas que levavam a falhas na estrutura do biocompósito. Porém, com o uso de um catalisador (**DETA**) na concentração de 5% foi possível a síntese de um biocompósito utilizando fibras de bambu, em concentrações de 5 e 10%, obtendo-se um material livre de falhas estruturais, com alto grau de reticulação (94,15 ;94,3%) e elevada rigidez (660 MPa; 805 MPa ).

**Palavras-chave:** Benzoxazinas. Polibenzoxazinas. Cardanol. Biocompósito.

## ABSTRACT

This work presents the synthesis of a biocomposite from a polybenzoxazinic matrix derived from CNSL reinforced with bamboo fibers. The cardanol was isolated from the technical CNSL by liquid/liquid extraction and characterized by **CG/MS**, (**<sup>1</sup>H** and **<sup>13</sup>C**) **NMR**, and **FT-IR**, showing a great yield of 62% ( $\pm 5.0$ ), and a high purity (95.7%). Then, a benzoxazine was produced from cardanol as phenolic compound, aniline as primary amine and paraformaldehyde through the *solvent free* method. The structural characterization of the monomer was performed by **FT-IR**, **<sup>1</sup>H** e **<sup>13</sup>C** **NMR**, while the thermoanalytical study of the monomer and the polymer by (**DSC**, **TGA**, **DMA**). The synthesis of the biocomposite with bamboo fibers did not show satisfying results given that its production involving high temperatures led to failures in the biocomposite structure. However, with the use of a catalyst (**DETA**) at a concentration of 5% it was possible to synthesize of biocomposite using bamboo fibers, in the concentration of 5 and 10%, obtaining a material free of structural defects, with high degree of crosslinking (94.15 ;94.3%) and high hardness (660 MPa; 805 MPa ).

**Keywords:** Benzoxazines. Polybenzoxazines. Cardanol. Biocomposite.



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Procedência do líquido da casca da castanha de caju. ....                                  | 14 |
| Figura 2 - Descarboxilação do ácido anacárdico. ....  | 15 |
| Figura 3 - Cardanol insaturado. ....  | 15 |
| Figura 4 - Síntese das benzoxazinas e polibenzoxazina. ....   | 16 |
| Figura 5 - Bambu e seus macrocomponentes. ....  | 18 |
| Figura 6 - Mecanismo de ação de catalisadores básicos. ....   | 20 |
| Figura 7 - Micrografias eletrônicas de varredura: (a) BB, (b) B5, (c) B10, (d) B15. ....              | 31 |
| Figura 8 - Difractogramas de raio-X das fibras de BB, B5, B10 e B15. ....                             | 33 |
| Figura 9 - Espectros de FT-IR das fibras de bambu com diferentes tratamentos. ....                    | 34 |
| Figura 10 -Análise termogravimétrica TGA das fibras de bambu antes e após o tratamento químico. ....  | 36 |
| Figura 11 - Cromatograma do Cardanol purificado. ....   | 37 |
| Figura 12 -Espectro de massa do cardanol saturado (I); monoinsaturado (II); di-insaturado (III). .... | 38 |
| Figura 13 - FT-IR do Cardanol. ....   | 39 |
| Figura 14 - Espectro do cardanol de RMN- <sup>1</sup> H. ....   | 40 |
| Figura 15 - Espectro do cardanol de RMN- <sup>13</sup> C. ....  | 41 |
| Figura 16 - Síntese da benzoxazina a partir do cardanol. ....   | 42 |
| Figura 17 - Mecanismo de síntese das benzoxazinas. ....   | 43 |
| Figura 18 - FT-IR da benzoxazina (Bz-Cd). ....  | 44 |
| Figura 19 - Espectro da Bz-Cd de RMN- <sup>1</sup> H. ....  | 45 |
| Figura 20 - Espectro da Bz-Cd de RMN- <sup>13</sup> C. ....   | 46 |
| Figura 21 - Termograma de DSC da (Bz-Cd). ....  | 47 |
| Figura 22 - Análise termogravimétrica TGA da Bz-Cd. ....  | 48 |
| Figura 23 - Espectros de FT-IR da Bz-Cd, pBz/170 e pBz/240. ....                                      | 49 |
| Figura 24 - Mecanismo de polimerização das benzoxazinas. ....   | 50 |
| Figura 25 -Termograma de DSC da Bz-Cd, pBz-Cd/170 e pBz-Cd/240 e imagem de pBz-Cd/240. ....           | 50 |
| Figura 26 - TGA e DTG pBz-Cd/170 e pBz/240. ....  | 51 |
| Figura 27 - Polibenzoxazina pré-reticulada (pBz-Cd/170) e pós-reticulada(pBz-Cd/240). ....            | 53 |
| Figura 28 - E' e Tan δ para CpBz-Cd e pbz-Cd/240. ....  | 55 |
| Figura 29 - Compósito (CpBz-Cd) com falhas estruturais. ....  | 56 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 30 - Termogramas de DSC Bz-Cd e Bz-Cd catalizadas. ....                         | 57 |
| Figura 31 - Mecanismo proposto para catálise da Bz-Cd.....                             | 58 |
| Figura 32 - FT-IR de Bz-Cd e pBz-Cd.....   | 59 |
| Figura 33 - FT-IR de Bz-Cd/5% DETA e pBz-Cd/5% DETA.....                               | 60 |
| Figura 34 - Intumescimento da pBz-Cd e pBz-Cd/5% DETA.....                             | 61 |
| Figura 35 - E' e Tan $\delta$ de pBz-Cd, pBz-Cd/5% DETA, CpBz/5% B5 e CpBz/10% B5..... | 63 |
| Figura 36 - TGA e DTG das pBz-Cd, pBz-Cd/5% DETA, pBz-Cd/5%B5, pBz-Cd/5%B5....         | 64 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Metodologias da caracterização dos componentes da fibra de bambu.....               | 25 |
| Tabela 2 - Macrocomponentes de algumas fibras .....  | 30 |
| Tabela 3 - Índice de cristalinidade para o bambu com diferentes tratamentos.....               | 33 |
| Tabela 4 - Modos vibracionais de estiramento e dobramento do bambu natural e mercerizado ..... | 35 |
| Tabela 5 - Perdas de massa do bambu antes e após o tratamento .....                            | 36 |
| Tabela 6 - Atribuições de algumas bandas de vibração do cardanol.....                          | 39 |
| Tabela 7 - Modos vibracionais característico da Bz-Cd.....                                     | 44 |
| Tabela 8 - Perdas de massa da Bz-Cd .....  | 48 |
| Tabela 9 - Perdas de massa das pBz-Cd/170 e pBz/240 .....                                      | 52 |
| Tabela 10 - Polibenzoxazina pré-reticulada e pós-reticulada.....                               | 52 |
| Tabela 11 - Análise de DMA para a Cpbz-Cd e pbz-Cd/240.....                                    | 55 |
| Tabela 12 - Grau de reticulação de pBz-Cd, pBz-Cd/5% DETA, CpBz/5% B5, CpBz/10% B5 .....       | 61 |
| Tabela 13 - Características da pBz-Cd, pBz-Cd/5% DETA, CpBz/5% B5, CpBz/10% B5 .....           | 63 |
| Tabela 14 - Perdas de massa das pBz-Cd, pbz-Cd/5% deta, pBz-Cd/5%B5, pBz-Cd/5%B5..             | 64 |

## LITA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                      |   |
|----------------------|---|
| CC                   | Conteúdo de Cinzas  |
| CCD                  | Cromatografia em Camada Delgada                                     |
| CENAUREMN            | Centro Nordeste de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear |
| CG/EM                | Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas            |
| DMA                  | Análise dinâmico-mecânica   |
| DRX                  | Difração de Raios-X   |
| DSC                  | Calorimetria Exploratória de Varredura                              |
| DTG                  | Derivada primeira da Análise Termogravimétrica                      |
| FT-IR                | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier         |
| LCC                  | Líquido da Casca da Castanha de Caju                                |
| RMN- <sup>13</sup> C | Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C                    |
| RMN- <sup>1</sup> H  | Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H                     |
| TGA                  | Análise Termogravimétrica   |

## SUMÁRIO

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| <b>1</b>    | <b>INTRODUÇÃO</b>   | 14 |
| <b>1.1</b>  | <b>Líquido da casca da castanha de caju (LCC)</b>   | 14 |
| <b>1.2</b>  | <b>Benzoxazinas e Polibenzoxazinas</b>  | 16 |
| <b>1.3</b>  | <b>Fibras lignocelulósicas</b>  | 17 |
| <b>1.4</b>  | <b>Compósitos de fibras lignocelulósicas</b>  | 18 |
| <b>1.5</b>  | <b>Catalisadores de benzoxazinas</b>  | 19 |
| <b>2</b>    | <b>OBJETIVOS</b>  | 21 |
| <b>2.1</b>  | <b>Geral</b>  | 21 |
| <b>2.2</b>  | <b>Específicos</b>  | 21 |
| <b>3</b>    | <b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>   | 22 |
| <b>3.1</b>  | <b>Materiais</b>  | 22 |
| <b>3.2</b>  | <b>Métodos de análise</b>   | 22 |
| 3.2.1       | Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ (RMN- $^1\text{H}$ e RMN- $^{13}\text{C}$ ) | 22 |
| 3.2.2       | Cromatografia em Camada Delgada (CCD)   | 22 |
| 3.2.3       | Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)  | 23 |
| 3.2.4       | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)   | 23 |
| 3.2.5       | Difração de Raios-X (DRX)   | 23 |
| 3.2.6       | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)   | 24 |
| 3.2.7       | Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)   | 24 |
| 3.2.8       | Análises Termogravimétricas (TGA)   | 24 |
| 3.2.9       | Análise dinâmico-mecânica (DMA)   | 24 |
| <b>3.3</b>  | <b>Desfibrilação e trituração do bambu</b>  | 25 |
| <b>3.4</b>  | <b>Determinação dos componentes lignocelulósicas</b>  | 25 |
| <b>3.5</b>  | <b>Tratamento alcalino e branqueamento das fibras de bambu</b>  | 25 |
| <b>3.6</b>  | <b>Purificação do cardanol a partir do LCC técnico</b>  | 26 |
| <b>3.7</b>  | <b>Síntese da benzoxazina (Bz-Cd)</b>   | 27 |
| <b>3.8</b>  | <b>Polimerização da Bz-Cd</b>   | 27 |
| <b>3.9</b>  | <b>Síntese do biocompósito (Condições preliminares)</b>   | 28 |
| <b>3.10</b> | <b>Estudo da catálise de Bz-Cd com dietilenotriamina (DETA)</b>   | 28 |
| <b>3.11</b> | <b>Síntese da polibenzoxazina catalisada com DETA e novo polímero (Condições ideais)</b>                                      | 28 |

|   |    |
|---|----|
| <b>3.12 Síntese do biocompósito com Bz-Cd/5% DETA</b> . . . . .   | 29 |
| <b>3.13 Determinação do grau de reticulação</b> . . . . .   | 29 |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> . . . . .   | 30 |
| <b>4.1 Caracterização da composição da fibra de bambu</b> . . . . .                                       | 30 |
| <b>4.2 Tratamento químico e caracterização das fibras de bambu</b> . . . . .                              | 30 |
| 4.2.1 Mercerização das fibras de bambu . . . . .  | 30 |
| 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) . . . . .   | 31 |
| 4.2.3 Difração de Raios-X (DRX) . . . . .   | 32 |
| 4.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) . . . . .                       | 34 |
| 4.2.5 Análises Termogravimétricas . . . . .   | 35 |
| <b>4.3 Obtenção do cardanol</b> . . . . .   | 37 |
| <b>4.4 Caracterização estrutural do cardanol</b> . . . . .  | 37 |
| 4.4.1 Cromatografia Gasosa do cardanol acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM) ...                    | 37 |
| 4.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) . . . . .                       | 38 |
| 4.4.3 Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ para o cardanol purificado. . . . . | 40 |
| <b>4.5 Síntese e caracterização da benzoxazina</b> . . . . .  | 42 |
| 4.5.1 Síntese da benzoxazina (Bz-Cd) . . . . .  | 42 |
| 4.5.2 Caracterização estrutural da Bz-Cd . . . . .  | 44 |
| 4.5.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) . . . . .                       | 44 |
| 4.5.4 Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ para a Bz-Cd. . . . .               | 45 |
| <b>4.6 Estudo térmico da Bz-Cd</b> . . . . .  | 46 |
| 4.6.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) . . . . .   | 46 |
| 4.6.2 Análises Termogravimétricas (TGA) . . . . .   | 47 |
| <b>4.7 Estudo de polimerização e reticulação da Bz-Cd, pBz-Cd/170 e pBz/240</b> . . . . .                 | 48 |
| 4.7.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) . . . . .                       | 48 |
| 4.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) . . . . .   | 50 |
| 4.7.3 Análises Termogravimétricas (TGA) . . . . .   | 51 |
| 4.7.4 Grau de reticulação . . . . .   | 52 |
| <b>4.8 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)</b> . . . . .  | 53 |
| <b>4.9 Estudo de polimerização e cura de Bz-Cd com dietilenotriamina (DETA)</b> . . . . .                 | 55 |
| <b>4.10 Polimerização de Bz-Cd com DETA</b> . . . . .   | 56 |
| 4.11 Estudo de reticulação e propriedades mecânicas . . . . .   | 60 |

|             |   |           |
|-------------|---|-----------|
| <b>4.12</b> | <b>Propriedades mecânicas do polímero e biocompósitos .</b> | <b>62</b> |
| <b>4.13</b> | <b>Estabilidade térmica .</b>                               | <b>63</b> |
| <b>5</b>    | <b>CONCLUSÃO.</b>   | <b>65</b> |

# 1 INTRODUÇÃO

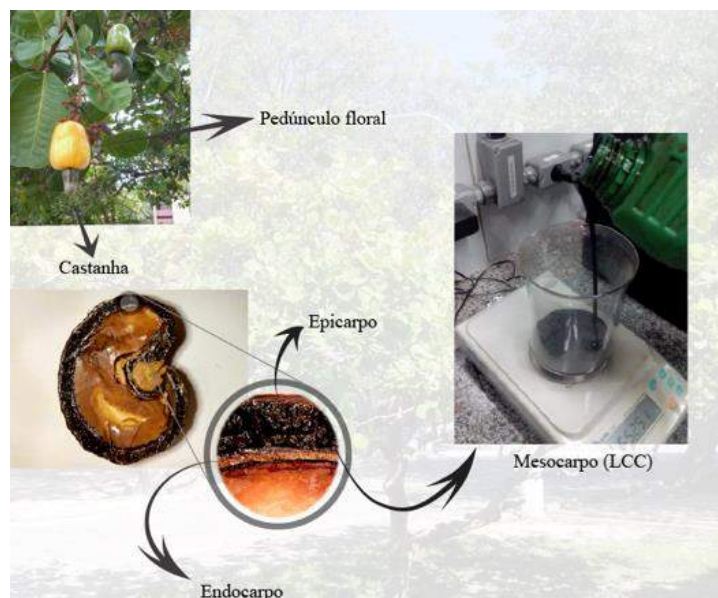
## 1.1 Líquido da casca da castanha de caju (LCC)

O cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) é uma árvore típica do Brasil, também amplamente cultivada em regiões do continente africano e asiático (SCHULZE-KAYSERS; FEUEREISEN; SCHIEBER, 2015). Com maciça influência na economia regional do nordeste brasileiro, a indústria do caju apresenta como seus principais produtos os destinados à indústria de alimentos, devido a seus constituintes, como o pedúnculo e a castanha.

A parte comestível, pedúnculo floral, apresenta coloração variante entre o amarelo e o vermelho, bastante apreciado na culinária, é por muitas vezes confundida com o fruto da espécie (MAZZETO; LOMONACO; MELE, 2009).

O fruto do cajueiro, castanha de caju, é um aquênio com largura e tamanho variável, casca lisa, composta de duas regiões distintas: o mesocarpo alveolado, onde se localiza o líquido da casca da castanha de caju (LCC) e a amêndoa, parte comestível do fruto. A camada mais externa da castanha denomina-se epicarpo, enquanto que o endocarpo se localiza mais adjacente à amêndoa (**Figura 1**).

Figura 1- Procedência do líquido da casca da castanha de caju

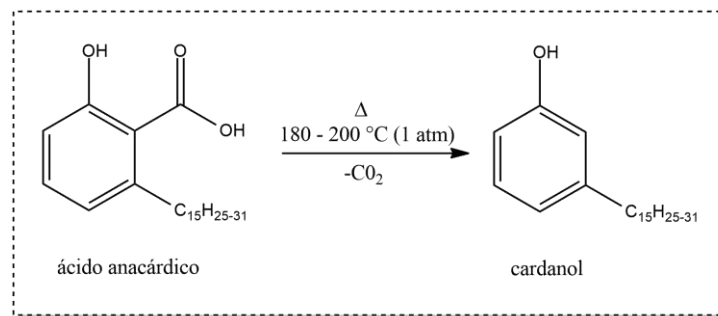


Fonte: Próprio autor.



O LCC, óleo de coloração escura com odor característico, apresenta como componentes principais os lipídios fenólicos: cardanol, cardol, metilcardol e ácido anacárdico, cujas concentrações variam de acordo com o processo de extração utilizado (FONTANA et al., 2015). Dentre estes processos, o mais comumente utilizado na indústria é aquele que emprega altas temperaturas para se obter as amêndoas como principal produto. As castanhas são aquecidas em temperaturas entre 180 e 200 °C e sob essas condições ocorre um processo de descarboxilação do ácido anacárdico, que é convertido em cardanol (**Figura 2**).

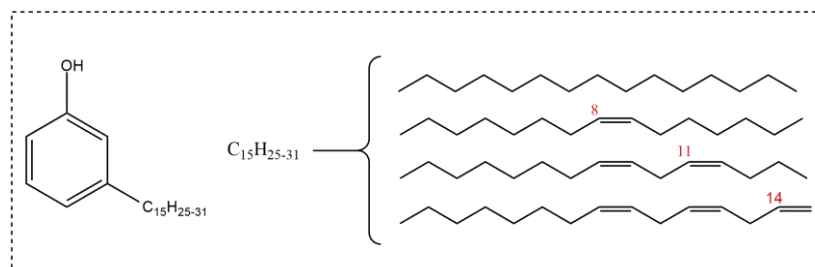
Figura 2 - Descarboxilação do ácido anacárdico



Fonte: Próprio autor.

O cardanol é um fenol que possui uma longa cadeia alifática insaturada na posição meta do anel aromático (**Figura 3**). Possui importantes aplicações industriais para a síntese de diferentes compostos, como aditivos para lubrificantes, antioxidantes, estabilizantes, retardantes de chamas e tintas (AMBROŽIČ; ŠEBENIK; KRAJNC, 2015), além de ser um importante reagente de partida para a síntese de diversos polímeros como resinas fenólicas (resol, novolac) e, mais recentemente, polibenzoxazinas.

Figura 3 - Cardanol insaturado



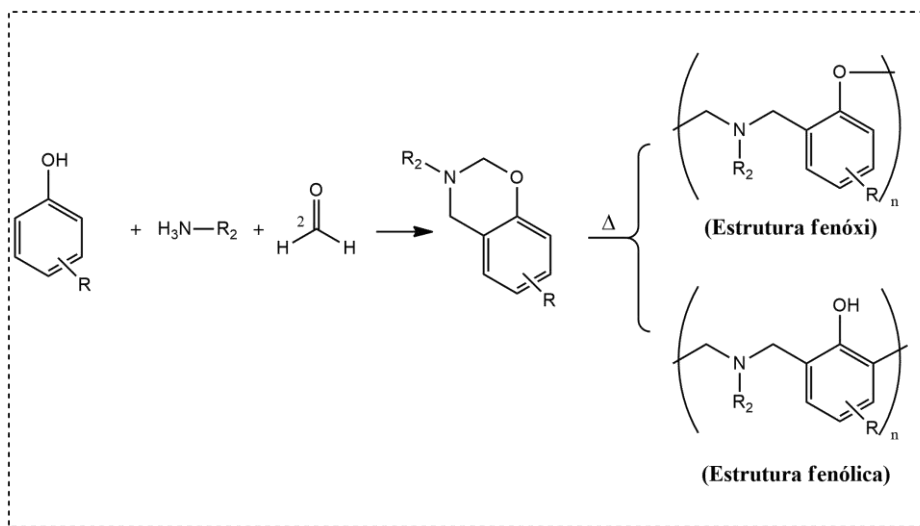
Fonte: Próprio autor.

## 1.2 Benzoxazinas e Polibenzoxazinas

Benzoxazinas são compostos cíclicos que apresentam em sua estrutura um ou mais anéis de oxazina (LIU et al., 2014). São resinas que ao serem polimerizadas originam as polibenzoxazinas, substâncias que apresentam propriedades físicas singulares (LIU et al., 2015), tais como: baixa absorção de água, estabilidade térmica e oxidativa, ótima estabilidade química, resistência a chamas e à abrasão (HUANG et al., 2013).

Benzoxazinas são sintetizadas a partir da reação entre um composto fenólico, amina primária e formaldeído. Com a possibilidade de se modificar as identidades do fenol e da amina utilizada, esse tipo de substância torna-se altamente versátil do ponto de vista sintético, além de seu processo de polimerização ocorrer por via térmica, sem a necessidade de reagentes auxiliares (**Figura 4**) (CHIOU; ISHIDA, 2013). Devido a essa grande diversidade de propriedades, as benzoxazinas e polibenzoxazinas possuem um enorme potencial nas áreas de energia e eletrônica (AGAG; AN; ISHIDA, 2013) com importante aplicação na indústria aeroespacial, onde as polibenzoxazinas são utilizadas como matriz polimérica na produção de compósitos (KAWAUCHI et al., 2011; LIU et al., 2012).

Figura 4 - Síntese das benzoxazinas e polibenzoxazina



Fonte: Próprio autor.

Compósitos de polibenzoxazinas (AGAG; AN; ISHIDA, 2013; CALÒ et al., 2007) são uma nova vertente para o desenvolvimento de materiais com propriedades peculiares, porém explorados ainda de forma tímida. Compósitos utilizando fibras lignocelulósicas como reforço é bastante explorado para outros tipos de resinas fenólicas. Isto torna a síntese de polibenzoxazinas com reforço de fibras lignocelulósicas um material com enormes potencialidades.

### 1.3 Fibras lignocelulósicas

A celulose é o polímero renovável mais abundante do planeta, e tem sido extensivamente usado na indústria na produção de papéis, tecidos, e revestimentos (CHEN et al., 2015).

A concentração de celulose na natureza é diferente em cada tipo de fibra, idade e espécie. As fibras lignocelulósicas são constituídas de microfibrilas, sendo uma fração cristalina de celulose e uma porção amorfa composta de hemicelulose, lignina, ceras (PRASAD et al., 2014).

Dentre as espécies de plantas utilizadas no Brasil para a obtenção da celulose, pode-se destacar o bambu (*Bambusa vulgaris*). O bambu pertence à família das gramíneas e a subfamília Bambusoidea que ainda se dividem em bambus herbáceos e os bambus lenhosos (FILGUEIRAS; GONÇALVES, 2004). A área mundial de bambu é de cerca de 20 milhões de hectares. Com exceção da Europa e Antártica, o bambu está presente em todos os continentes.

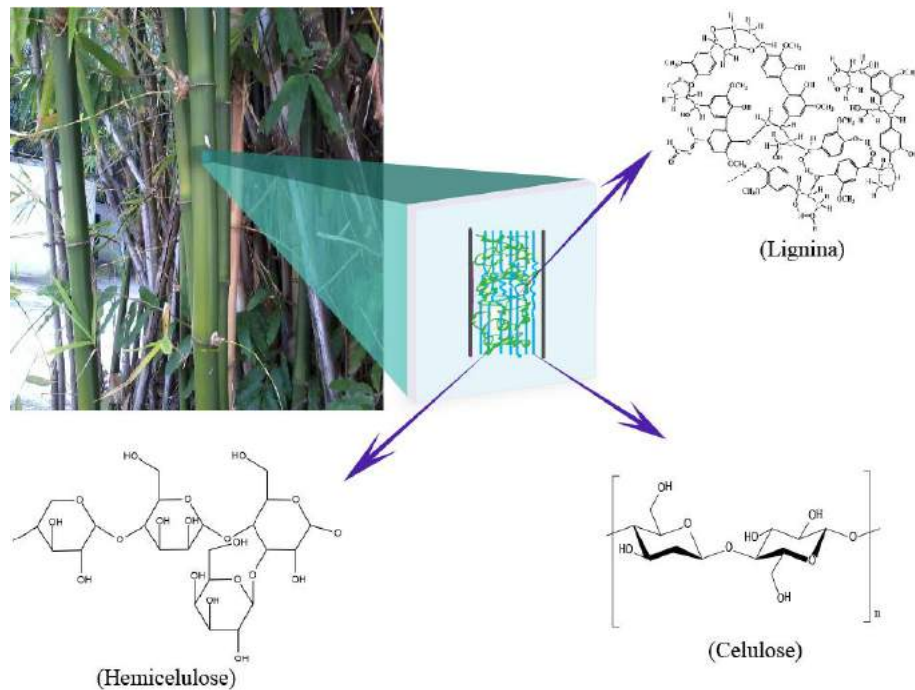
A maior utilização de bambu industrial no território brasileiro é no estado de Pernambuco, mais especificamente na cidade de Jaboatão dos Guararapes pela empresa CEPASA (Celulose e papel de Pernambuco S.A), onde há uma área plantada de 30.000 hectares da espécie *Bambusa vulgaris schrad*. Estima-se que em todo o Brasil seja produzida anualmente cerca de 150 mil toneladas de celulose a base de bambu. Existem cerca de 230 espécies, em um território de 600.000 hectares em todo território brasileiro (SANTI, 2015).

O bambu possui cerca de 60% de celulose (OKUBO; FUJII; YAMAMOTO, 2004), e características singulares, tais como: leveza, baixa densidade, rigidez e resistência (MANALO et al., 2015).

Outra singularidade do bambu é seu rápido e intenso crescimento (LIU et al., 2016), além de apresentar um enorme potencial para o uso de matriz de reforço em compósi-

tos poliméricos (SUKMAWAN; TAKAGI; NAKAGAITO, 2016). Assim como a maioria das fibras lignocelulósicas, o bambu apresenta uma constituição morfológica de lignina, celulose, hemicelulose, ceras, graxas e carboidratos com composição diferente de acordo com a espécie e idade (**Figura 5**).

Figura 5 - Bambu e seus macrocomponentes



Fonte: Próprio autor.

#### 1.4 Compósitos de fibras lignocelulósicas

Compósitos são materiais que possuem propriedades físicas e químicas distintas dos materiais que o deram origem, formados de no mínimo dois compostos diferentes. A síntese de compósitos tem como finalidade obter um novo material com características que antes seria impossível com os materiais de origem isolados. Quando na sua composição existe pelo menos uma fase de origem natural, chama-se de biocompósito.

Matriz é a fase que está em maior quantidade, enquanto a fase dispersa está em menor quantidade. As características do compósito são oriundas das propriedades das fases constituintes e da concentração de cada componente e da compatibilidade entre a matriz e fase dispersa.

Inúmeras matrizes são reportadas na literatura para a síntese de compósitos, tais como: polietileno (**PE**), polipropileno (**PP**), polietileno de alta densidade, cloreto de polivinila (**PVC**), poliestireno (**PS**), poliestireno de alto impacto (**HIPS**) (GEORGE et al., 2012). Porém, existe uma grande dependência de derivados do petróleo e o uso de matrizes consideradas verdes na síntese de compósitos são ainda estudadas de forma tímida.

Nesse contexto a síntese de compósitos utilizando matérias de origem natural (biocompósito) é de extrema relevância tendo em vista o potencial de aplicação tecnológico e as potencialidades dos componentes individuais e a redução dos impactos ambientais proveniente do descarte impróprio desses materiais. De acordo com Kushwaha et al. (2011), a aplicação de fibras vegetais como material de reforço permite a produção de biocompósitos com menor massa específica, apresenta satisfatória resistência ao impacto e a tração, além de comportamento dúctil durante o processo de ruptura.

Nesse sentido diferentes tipos de biocompósitos com diversos tipos de fibras lignocelulósicas tem sido sintetizadas tais como: sisal, juta, coco, bambu. Entretanto, o caráter hidrofílico da maioria das fibras causa uma série de desvantagens, como a baixa compatibilidade das fibras com matrizes poliméricas que possuem caráter hidrofóbico. Essa incompatibilidade causa uma baixa aderência superficial, impede a transferência de tensões ativas e reduzir de forma significativa as propriedades mecânicas do biocompósito (HABIBI et al., 2008). Para melhorar a adesão na interfase matriz/fibra, as fibras naturais muitas vezes são modificadas superficialmente para que possam interagir melhor com o polímero (LIU et al., 2010).

A produção de matrizes verdes para a produção de biocompósitos ainda é pouco explorada na literatura, nesse sentido o uso de polibenzoxazinas apresenta uma aplicação promissora. Porém, compostos como as benzoxazinas necessitam temperaturas acima de 200 °C por longos períodos de tempo para que haja um eficiente grau de reticulação, levando a falhas estruturais na síntese de compósitos. O uso de catalisadores diminui de forma efetiva a temperatura de polimerização das benzoxazinas, podendo assim diminuir falhas estruturais no material final.

### **1.5 Catalisadores de benzoxazinas**

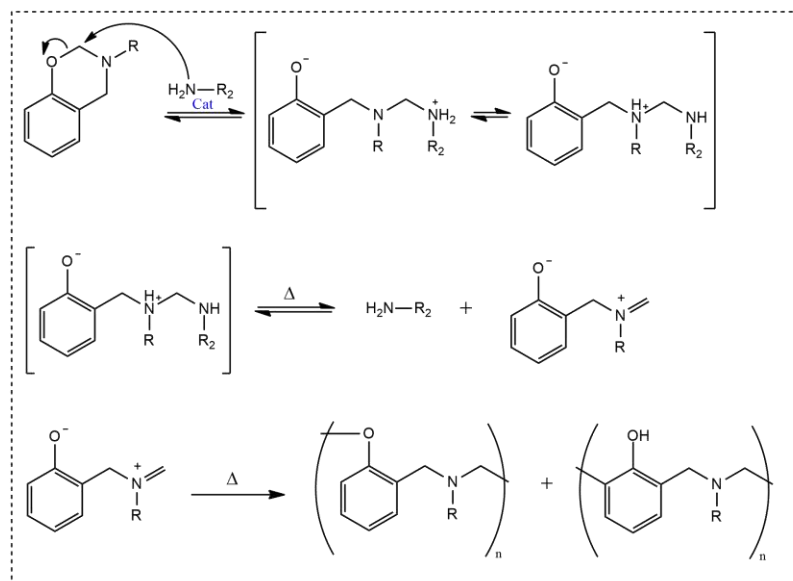
O processo de polimerização das benzoxazinas envolve o uso de altas temperaturas que pode causar uma série de problemas, como a degradação do polímero. Uma alternati-

va para resolver este problema é a adição de catalisadores para benzoxazinas, que diminuem a temperatura de início de polimerização.

Muitas substâncias têm sido usadas com essa finalidade, tais como: tióis (SEMERCI; KISKAN; YAGCI, 2015), ácidos (LIU et al., 2011) e compostos fenólicos. O mecanismo de polimerização da benzoxazinas envolve a abertura catiônica do anel de oxazina. O uso de catalisadores ácidos é frequente porque ele age coordenando no átomo de oxigênio ou nitrogênio do anel de oxazina, enfraquecendo assim a ligação Ar-O-CH<sub>2</sub> dando origem a intermediários catiônicos (LIU et al., 2011). Entretanto, o uso de tais substâncias não são efetivas quando se tem altas densidades eletrônicas ao longo da molécula de benzoxazina, podendo haver a coordenação do ácido nesse pontos. Porém, é interessante notar que o carbono (Ar-O-CH<sub>2</sub>) é suscetível a um ataque nucleofílico, devido ao forte caráter eletrofílico da espécie.

Catalisadores básicos normalmente são fortes nucleófilos que atacam o carbono 2 do anel de oxazina, causando a abertura do anel via ataque nucleofílico (**Figura 6**). O ataque provoca a formação de um zwitterion que pode transferir o próton para o nitrogênio. A reatividade do catalisador é proporcional a basicidade da amina, quanto maior a força da base mais eficaz é o catalisador (SUN et al., 2015). Havendo a abertura do anel de oxazina, pela amina se torna mais fácil o processo de polimerização, então é requerido uma menor temperatura.

Figura 6 - Mecanismo de ação de catalisadores básicos



Fonte: Adaptado de Sun et al. (2015).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Sintetizar e avaliar as propriedades térmicas e mecânicas de um biocompósito formado a partir de uma matriz polibenzoxazínica derivada do cardanol reforçado com fibras de bambu nas concentrações de 5 e 10%.

### 2.2 Específicos

» Mercerizar as fibras de bambu e caracterizá-las antes e após o tratamento pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (**MEV**), Difração de raios-X (**DRX**), análise termogravimétrica (**TGA**), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (**FT-IR**).

» Sintetizar uma benzoxazina a partir do cardanol e caracterizá-la estruturalmente por ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (**RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$** ), calorimetria exploratória diferencial (**DSC**); **FTIR, TGA**.

» Avaliar o dietilenotriamina (**DETA**) como catalisador do processo de polimerização e cura da benzoxazina sintetizada.

» Avaliar o processo de polimerização e reticulação da benzoxazina, através das técnicas de **FT-IR, DSC, TGA**, intumescimento (ASTM D2765) e análise dinâmico mecânicas (**DMA**).

» Produzir um biocompósito a partir da benzoxazina polimerizada reforçada com fibras de bambu, em concentrações de 5 e 10%, e avaliar suas propriedades térmicas e mecânicas através das técnicas de **TGA e DMA**.

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiais

Para o processo de obtenção do cardanol foram utilizados os seguintes reagentes, metanol (99,8%), hexano (98%), hidróxido de amônio (28-30%), hidróxido de sódio (97%), acetato de etila (99,5%), ácido clorídrico (37%), sulfato de sódio anidro (99%), todos foram obtidos da Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Para a síntese da benzoxazina, anilina (99%) foi obtida da Vetec Química Fina e paraformaldeído (95%), dietilenotriamina (99%) da Sigma Aldrich. O cardanol utilizado foi obtido do **LCC** técnico, fornecido pela indústria Amêndoas do Brasil Ltda.

#### 3.2 Métodos de análise

##### 3.2.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ (RMN- $^1\text{H}$ e RMN- $^{13}\text{C}$ )

Os espectros de **RMN- $^1\text{H}$**  e **RMN- $^{13}\text{C}$**  foram obtidos em espectrômetro BRUKER, modelo Avance DPX 300, pertencente ao **CENAUREMN** (Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear), operando nas frequências do  $^1\text{H}$  a 300 MHz e do  $^{13}\text{C}$  a 75 MHz. Para dissolução das amostras utilizou-se clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) a 25 °C utilizando o próprio solvente como padrão interno.

##### 3.2.2 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

A **CCD** foi utilizada para acompanhar a purificação do cardanol e a síntese da benzoxazina. Foram utilizadas placas com gel de sílica aderido a folha de alumínio (**TLC** Sílica gel 60 F<sub>254</sub>-Merck), utilizando como revelador, solução de vanilina clorídrica [solução reveladora: vanilina 2,5% (m/v) em 100 mL de etanol e 100 mL de ácido perclórico 0,75 mol/L em etanol].



### 3.2.3 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)

A análise **CG/EM** foi realizada para determinar a pureza do cardanol. Utilizou-se um cromatógrafo **GC-MS-QP 2010** (Shimadzu), equipado com uma coluna **DB-5**. O volume injetado de amostra foi de 1,0 µL e o hélio foi utilizado como gás de arraste. A pressão total e o fluxo total foram de 58 KPa, 87,4 mL/min, respectivamente. As temperaturas da fonte de íons e da interface foram de 230 e 300 °C, respectivamente. A razão de detecção de massa foi de 30-520.

### 3.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de **FT-IR** foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo **FT-IR/NIR FRONTIER**, utilizando **ATR** (ZnSe) com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> usando a média aritmética de quatro varreduras, na faixa de número de ondas de 4000-570 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2.5 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de **DRX** das fibras de bambu foram obtidas a uma temperatura de 300 K, utilizando um difratômetro Xpert Pro modelo MPD, com tubo de Co em 40 kV com raio de 240 mm e 30 mA. Foram utilizados 5 s para cada passo de contagem de tempo e uma faixa de 1°/min na escala de 10° a 50° em 2θ.

O índice de cristalinidade das fibras de bambu foi calculado de acordo com o método empírico de Segal et al. (SEGAL et al., 1959; LU et al., 2014).

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (1)$$

sendo,

$I_c$  = índice de cristalinidade; em porcentagem;

$I_{(002)}$  = pico de intensidade da difração que representa o material cristalino próximo de  $2\theta = 22^\circ$ ;

$I_{(am)}$  = vale de intensidade da difração que representa o material amorfo próximo de  $2\theta = 18^\circ$ .

### 3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (**MEV**) foi utilizada para analisar o aspecto morfológico das fibras de bambu em seu estado natural e mercerizadas. A metalização das fibras foi realizada com uma fina camada de ouro. O metalizador utilizado foi Q150T ES (Quorum). As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio de varredura INSPECT 50 (**FEI**). As análises de **MEV** foram realizadas na central analítica da Universidade Federal do Ceará (**UFC**).

### 3.2.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de **DSC** foram obtidas em um equipamento METTLER-TOLEDO, **DSC823**<sup>°</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub> (fluxo de 50 mL/min), taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura entre 30 e 400 °C. Utilizou-se cadinho de platina contendo aproximadamente 5,0 mg de amostra.

### 3.2.8 Análises Termogravimétricas (TGA)

Os termogramas de **TGA** foram obtidos em um equipamento METTLER-TOLEDO, modelo **TGA/SDTA 851**<sup>°</sup>, realizadas sob atmosfera de N<sub>2</sub> (fluxo de 50 cm<sup>3</sup>/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura de 30 a 900 °C. Utilizou-se cadinho de alumina com aproximadamente 5,0 mg de amostra.

### 3.2.9 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As análises dinâmico mecânicas foram realizados para as polibenzoxazinas pré e pós-reticuladas em um equipamento METTLER TOLEDO, modelo DMA 1 utilizando uma configuração de flexão móvel fixa em um ponto (single cantilever), frequência de 1 Hz, em uma faixa de varredura de 30 a 300 °C sob taxa de aquecimento de 3 °C/min. Os corpos de provas foram confeccionados com dimensões aproximadas de 10x5x1 mm.

### 3.3 Desfibrilação e trituração do bambu

Os colmos dos bambus foram seccionados transversalmente em tamanhos de 10 cm. Em seguida, as fibras foram secas a uma temperatura de 105 °C por 24 horas. As fibras foram trituradas utilizando um moinho de facas pulverizaste 25/19, FRITSCH (Alemanha). Ao final do processo separaram-se as fibras de acordo com seus diâmetros, utilizando um peneirador vibratório, FRITSCH Analysette3 (Alemanha). As fibras usadas na síntese do composto foram as que ficaram retidas no mesh 60, apresentando uma faixa de tamanho de 0,297-0,5 mm. Todo o processo foi realizado na Embrapa Agroindústria Tropical no laboratório de Biomassa.

### 3.4 Determinação dos componentes lignocelulósicas

O processo de determinação dos componentes das fibras lignocelulósicas inclui uma série de procedimentos gravimétricos para determinar seus constituintes. A determinação de tais componentes foi realizada para a fibra de bambu bruta que foi previamente triturado seguindo a metodologia descrita anteriormente, após esse processo seguiu-se as metodologias da **Tabela 1**. As análises foram realizadas no laboratório de Biomassa na Embrapa Agroindústria Tropical.

Tabela 1 - Metodologias da caracterização dos componentes da fibra de bambu

| Análise       | Metodologias                      |
|---------------|-----------------------------------|
| Umidade       | Tappi. T421 om-02                 |
| Cinzas        | Tappi. T211 om-02                 |
| Lignina       | Tappi. T222 om-02                 |
| Holocelulose  | Oxidação da lignina em meio ácido |
| Alfa-celulose | Tappi. T203 cm-99                 |

O conteúdo de hemicelulose foi determinado indiretamente, considerando a diferença entre holocelulose e alfa-celulose.

Fonte: Próprio autor.

### 3.5 Tratamento alcalino e branqueamento das fibras de bambu

As fibras de bambu foram submetidas a três processos distintos de mercerização, utilizando soluções alcalinas de 5, 10 e 15% de NaOH. 7,0 g de fibras foram imersas em uma solução de NaOH nas concentrações de 5, 10 e 15% (m/v) em quantidade suficiente para o

intumescimento do material, (200 mL). O tratamento foi conduzido à temperatura de 65°C, durante 4 horas, para a remoção parcial da lignina, hemicelulose, graxas e outros resíduos, em intervalos de 30 minutos as fibras foram homogeneizadas utilizando uma espátula. Após esse período, as fibras foram lavadas sucessivas vezes com H<sub>2</sub>O destilada até pH 7. Em seguida, as fibras foram imersas em solução de hipoclorito de sódio 1% (200 mL) sob temperatura constante de 65°C por um período de 1 hora. As fibras foram lavadas com H<sub>2</sub>O destilada até a remoção completa de NaClO da superfície. As fibras foram secas a estufa a 105 °C por 24 horas e acondicionadas à pressão reduzida, apresentando um rendimento final ao longo de processo de 49,06 % ( $\pm 0,24$ ).

### 3.6 Purificação do cardanol a partir do LCC técnico

O cardanol foi purificado a partir do LCC técnico utilizando o método proposto na literatura (COSTA JÚNIOR et al., 2014), com algumas modificações. Em 100 g de LCC foram adicionados, 320 mL de metanol e 170 mL de hidróxido de amônio. Então, essa mistura foi submetida à agitação magnética por 45 minutos, em seguida adicionou-se 300 mL de hexano e o material foi transferido para o funil de separação. O sistema ficou em repouso por 24 horas. A fase orgânica foi coletada e o cardol remanescente, verificado por CCD, foi removido da fase orgânica com 300 mL de NaOH (1,5%), em que a primeira lavagem o sistema permaneceu por 8 horas, enquanto as outras lavagens ficaram por cerca de 15 horas. As fases orgânicas foram reunidas, em seguida adicionou-se 86,4 mL de HCl (5%). O sistema foi deixado em repouso por 1 hora, a fase orgânica foi recolhida e tratada com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e por fim adicionou-se 200 mL de acetato de etila, então o cardanol foi separado por evaporação rotativa, apresentando um rendimento de 62% ( $\pm 5,0$ ). Sua estrutura foi confirmada por ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C e por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

**RMN <sup>1</sup>H (ppm):** 0,92 (t); 1,32 (m); 1,6 (m); 2,04 (m); 2,56 (t); 2,8 (m); 5,03 (m); 5,43 (m); 5,82 (m); 6,64 (d); 6,67 (d); 6,77 (d); 7,14 (t).

**RMN <sup>13</sup>C (ppm):** 14,05; 22,61; 25,54; 25,62; 27,19; 29,35; 29,71; 31,22; 35,79; 112,50; 114,67; 115,32; 120,83; 126,81; 127,57; 129,31; 129,93 130,37; 136,80; 144,84; 155,48.

**FTIR-ATR (ZnSe/cm<sup>-1</sup>):** 694; 720; 778; 870; 911; 940; 990; 1040; 1070; 1156; 1263; 1346; 1372; 1458; 1488; 1590; 2852; 2923; 3008; 3362.

**E.M (M<sup>+</sup>) (m/z):** 300; 302; 304.

### 3.7 Síntese da benzoxazina (Bz-Cd)

Em um balão de fundo redondo (500 mL) acoplado a um condensador de refluxo, foram adicionados 20 g de cardanol (65,68 mmol) e 7,2 mL de anilina (77,3 mmol), o sistema foi mantido em agitação magnética a uma temperatura de 100 °C. Em seguida foram adicionados 4,8 g de paraformaldeído (160,6 mmol), a reação foi mantida sob refluxo por 3 horas, e acompanhada por cromatografia de camada delgada (CCD). Ao fim da reação, foram adicionados 200 mL de acetato de etila a essa mistura e realizadas 3 lavagens com 100 mL de NaOH (2 mol/L). Ao final do processo o solvente foi removido por evaporação rotativa. A massa de benzoxazina foi de 22,16 g, apresentando um rendimento de 80%.

**RMN- <sup>1</sup>H (ppm):** 0,92 (t); 1,31 (m); 1,56 (m); 2,04 (m); 2,52 (t); 2,82 (m); 4,61 (s); 5,03 (m); 5,36 (s); 5,38 (m); 6,65 (d); 6,74 (dd); 6,93 (m); 7,13 (dd); 7,27 (dt).

**RMN- <sup>13</sup>C (ppm):** 13,77; 14,07; 22,62; 25,54; 27,18; 28,95; 29,34; 29,61; 29,70; 31,25; 31,48; 31,75; 35,70; 50,23; 79,33; 114,66; 116,59; 118,14; 121,05; 121,25; 126,41; 126,78; 127,54; 128,13; 129,20; 129,90; 130,37; 136,79; 142,97; 148,45; 154,14.

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 627; 693; 722; 750; 801; 870; 905; 960; 990; 1031; 1072; 1113; 1145; 1241; 1257; 1334; 1372; 1429; 1454; 1464; 1496; 1578; 1600; 2852; 2923; 3008.

### 3.8 Polimerização da Bz-Cd

A metodologia utilizada para a síntese da polibenzoxazina empregou um processo de aquecimento progressivo (rampa térmica) para que o material final fosse obtido sem defeitos ou falhas estruturais ao final do processo de polimerização. Para a formação da poliben-

zoxazina *pré-reticulada*<sup>1</sup> (**pBz-Cd/170**), primeiramente a quantidade (15,0 g) de benzoxazina foi aquecida a uma temperatura de 150 °C por 2 horas até a formação do “*pré-polímero*”, estágio da polimerização em que a formação de oligômeros em quantidade suficiente para que a viscosidade fosse alterada. Em seguida, diminuiu-se a temperatura para 140°C durante duas horas, 150 °C novamente por duas horas, 160 °C por 5 horas, 170 °C por 1 hora. Para a *pós-reticulada*<sup>2</sup> (**pBz-Cd/240**), utilizou-se 200, 220, 240 °C por 1 hora cada.

### 3.9 Síntese do biocompósito (Condições preliminares)

Para a formação do biocompósito (**CpBz-Cd/240**), primeiramente a quantidade (15,0 g) de **Bz-Cd** foi aquecida a uma temperatura de 150 °C até a formação do “*pré-polímero*”, então foi adicionado a fibra de bambu mercerizado na concentração de 5% (m/m) em uma concentração de 5% (m/m). Em seguida diminuiu-se a temperatura para 140 °C por 2 h, 150 °C por 2 h, 160 °C por uma hora, então aplicou-se uma pressão de 3 toneladas no compósito, em seguida a amostra foi submetida a temperatura de 160 °C por 4 horas, 170 °C por 1 hora. Então, para o processo de pós-reticulação a temperatura foi ajustada para 200, 220, 240 °C por 1 hora cada.

### 3.10 Estudo da catálise de Bz-Cd com dietilenotriamina (DETA)

Estudou-se como diferentes concentrações de **DETA** age no processo de polimerização e cura da **Bz-Cd**. Pesou-se 2,6 g de **Bz-Cd**, então foi adicionado 1 e 5% de **DETA**, essa mistura foi agitada mecanicamente até que houvesse a dissolução completa do monômero.

### 3.11 Síntese da polibenzoxazina catalisada com DETA e novo polímero (Condições ideais)

Primeiramente, foram adicionados em um molde de teflon **Bz-Cd** e **Bz-Cd/5% DETA**, então as amostras foram aquecidas a 120, 140, 160, 180 por 2 h e 200 °C por 1,5 h.

---

<sup>1</sup>Foi atribuído o nome de “pré-reticulada” para a polibenzoxazina com baixo grau de reticulação.

<sup>2</sup>Foi atribuído o nome de “pós-reticulada” para a polibenzoxazina com alto grau de reticulação.

### 3.12 Síntese do biocompósito com Bz-Cd/5% DETA

As fibras de bambu tratadas com 5% de NaOH foram secas a 120 °C por 24 h. Para uma massa de 2,6 g de **Bz-Cd/5% DETA** foi misturado 5 (0,13 g), 10 (0,26 g) %. Para que houvesse a formação de um compósito homogêneo cada amostra foi agitada com uma espátula no molde de teflon, então as amostras foram aquecidas a 120, 140, 160, 180 por 2 h e 200 °C por 1,5 h.

### 3.13 Determinação do grau de reticulação

O grau de reticulação da polibenzoxazina foi baseado na norma **ASTM D2765** (American Society for Testing and Materials, 2006). Porém, foram realizadas algumas adaptações, sem comprometer os resultados.

Escolheu-se o clorofórmio como solvente mais adequado para promover a dissolução do material, tendo em vista a solubilidade completa de material não reticulado em clorofórmio.

Para os estudos de reticulação, as amostras das polibenzoxazinas, **pBz-Cd/170**, **pBz-Cd/240** e **pBz-Cd/5% DETA** e biocompósitos foram seccionadas de modo que a proporção de polímero: solvente fosse de 500 mg de polibenzoxazinas para 100 mL de clorofórmio, o estudo foi realizado em triplicata. Essas amostras foram mantidas por 24 horas no solvente, em seguida as amostras foram secadas a temperatura ambiente e em estufa a 105 °C por 1 hora.

O grau de reticulação foi calculado utilizando a **equação 2**.

$$Gr = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

**Gr**: grau de reticulação e porcentagem;

**m<sub>f</sub>**: massa da polibenzoxazina seco depois de intumescido;

**m<sub>i</sub>**: massa da polibenzoxazina antes de ser adicionado no solvente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização da composição da fibra de bambu

A composição das fibras lignocelulosicas é diferente dependendo da espécie, idade, solo e fatores geográficos. Para determinar a composição dos componentes estruturais da fibra de bambu, foram utilizadas as seguintes normas: umidade (**Tappi. T421 om-02**), cinzas (**Tappi. T211 om-02**), lignina (**Tappi. T22 om-02**), alfa-celulose (**Tappi. T203 cm-99**), holo-celulose (**Oxidação da lignina em meio ácido**). Na **Tabela 2** está a composição dos macrocomponentes das principais fibras lignocelulósicas aplicadas na síntese de compósitos.

Tabela 2 - Macrocomponentes de algumas fibras

| Fibra | Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Lignina (%) | Referência               |
|-------|--------------|------------------|-------------|--------------------------|
| Bambu | 57,5         | 20               | 20,3        | Este trabalho            |
| Coco  | 43           | 0,25             | 45          | (ESMERALDO et al., 2010) |
| Juta  | 63           | 20               | 12          | (BARRETO et al., 2010)   |
| Sisal | 70           | 14               | 12          | (BARRETO et al., 2011)   |

Fonte: Próprio autor.

### 4.2 Tratamento químico e caracterização das fibras de bambu

#### 4.2.1 Mercerização das fibras de bambu

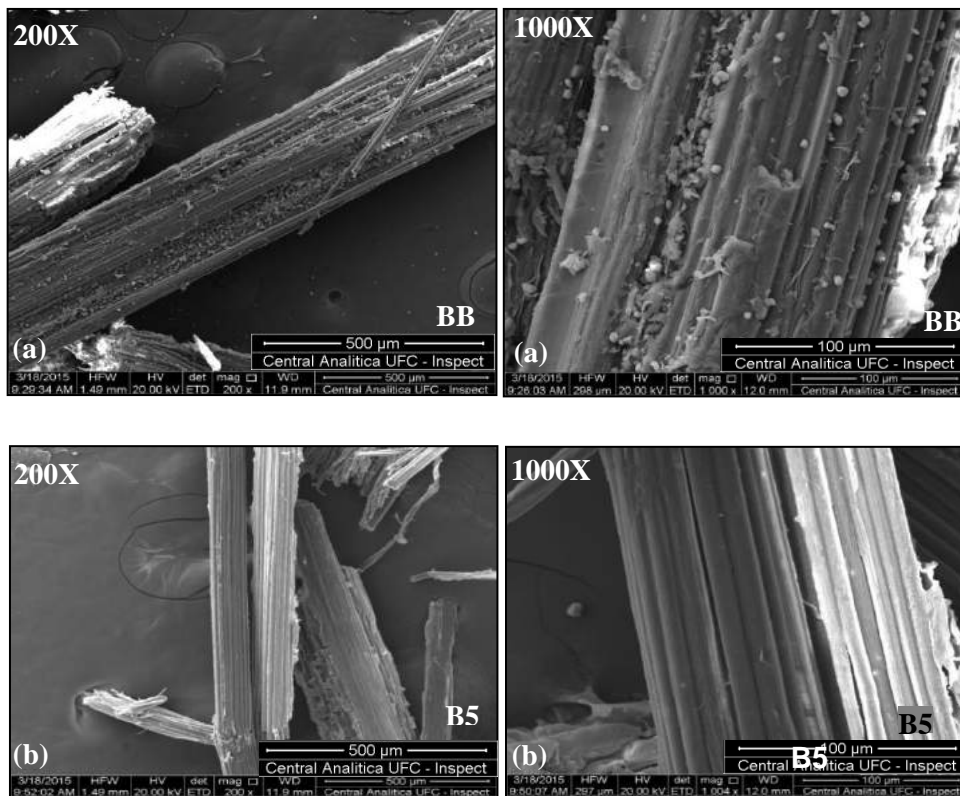
No processo de mercerização foram empregados diferentes concentrações de NaOH (5, 10 e 15%) a temperatura de 65 °C durante quatro horas, com o objetivo de a remover as ceras, graxas, lipídios (extrativos), além da lignina, a remoção desses constituintes é essencial para uma boa compatibilidade fibra/polibenzoxazina. As fibras oriundas desse processo foram caracterizadas por: **MEV**, **DRX**, **FT-IR** e **TGA**, conforme descrito nas sessões a seguir.

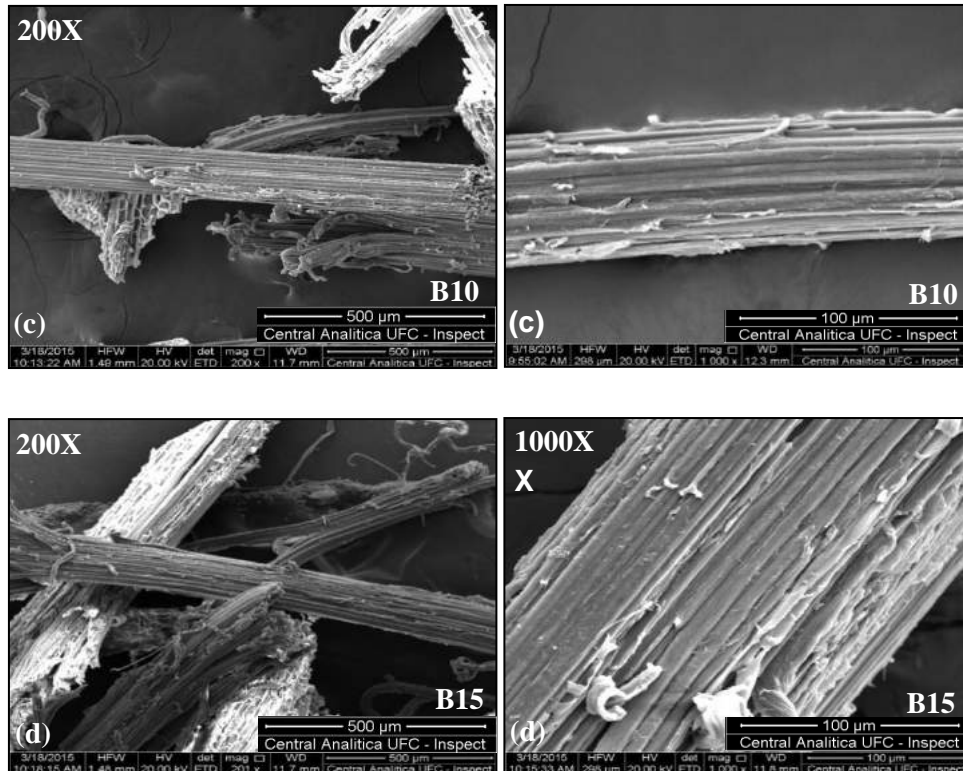


#### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma importante técnica para avaliar o aspecto morfológico das fibras lignocelulósicas. Na **Figura 7**, estão dispostas as fibras em seu estado natural (**BB**) e após o tratamento alcalino com 5, 10 e 15% (**B5**, **B10**, **B15**). Observou-se que a fibra em seu estado natural encontra-se encoberta por uma fina camada de cutícula, identificada como ceras e graxas de origem alifática. A remoção dessa película é extremamente necessária para uma melhor compatibilidade fibra/polímero (MA et al., 2012). **B5** apresentou uma mudança bastante acentuada, a remoção das ceras e graxas foi bastante efetiva, processo bem semelhante com a **B10**. Porém em **B10** houve uma leve degradação da fibra que foi acentuado com a utilização de 15% de hidróxido de sódio (**B15**) havendo um processo de des-fibrilação bastante intenso.

Figura 7 - Micrografias eletrônicas de varredura: (a) **BB**, (b) **B5**, (c) **B10**, (d) **B15**





Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

O **DRX** é uma importante técnica para a determinação do índice de cristalinidade das fibras lignocelulósicas, tendo como referência os planos cristalográficos da celulose.

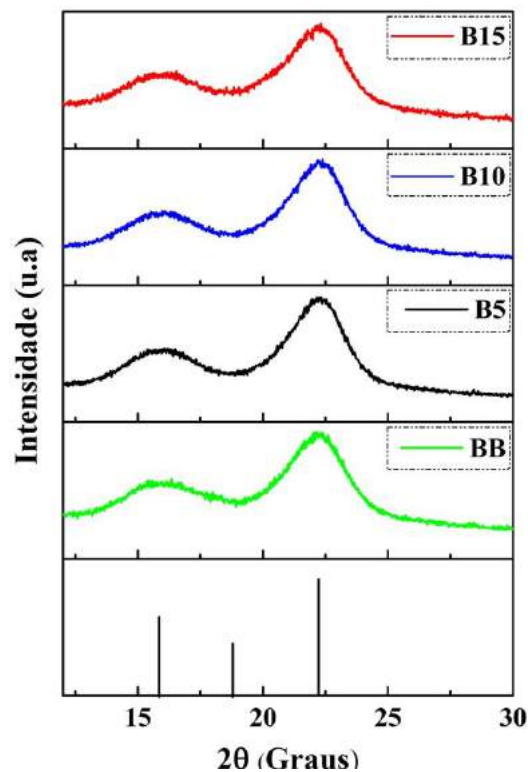
Os difratogramas das fibras de bambu natural e submetida ao tratamento alcalino estão demonstrados na **Figura 8**. As principais características que diferem cada forma polimórfica (região cristalina e amorfa) da celulose, macromolécula que confere a cristalinidade as fibras lignocelulósicas, são as difrações próximas aos ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) com intensidade de  $15^\circ$  (plano 101),  $16,5^\circ$  e  $22,8^\circ$  (plano 002) característicos da celulose, indicados pelo centro internacional para dados de difração-ICDD (CHEN et al., 2015).

Durante o processo de tratamento de mercerização, a base é considerada um agente de intumescimento onde o álcali age de forma indireta com a água sendo um agente de quebra. Pelo inchaço da celulose, sua superfície é aumentada proporcionando assim que a água migra para dentro do material. A água dentro do material tem a capacidade de romper as ligações de hidrogênio entre a hemicelulose e a lignina-carboidrato (BALAT; BALAT; ÖZ,

2008). O efeito do tratamento alcalino é influenciado pela concentração da base, onde concentrações altas tendem a converter a celulose do tipo I para tipo II.

De acordo com a **equação (1)**, o valor do índice de cristalinidade para a fibra de bambu teve um aumento para os tratamentos com 5 e 10% de NaOH, com 15% houve um decréscimo (**Tabela 3**). Este aumento é devido à remoção dos componentes amorfos (hemicelulose, lignina e ceras). Para o uso de solução alcalina na concentração de 15%, observou-se a remoção excessiva de hemicelulose e lignina, sendo suficiente para penetrar no interior da fibra e rearranjar as cadeias de celulose I, que possui uma orientação paralela. Durante o tratamento alcalino há uma ‘desorganização’ da cela unitária da celulose que permite a formação da celulose II. Há um aumento na distância do plano 101 aumenta de 0,61 nm para 1,22 nm, que indica alteração no plano cristalográfico da celulose.

Figura 8 - Difratomogramas de raio-X das fibras de BB, B5, B10 e B15



Fonte: Próprio autor.

Tabela 3 - Índice de cristalinidade para o bambu com diferentes tratamentos

| Fibra | I.C (%) |
|-------|---------|
| BB    | 60.3    |
| B5    | 67.9    |
| B10   | 66.7    |
| B15   | 61.6    |

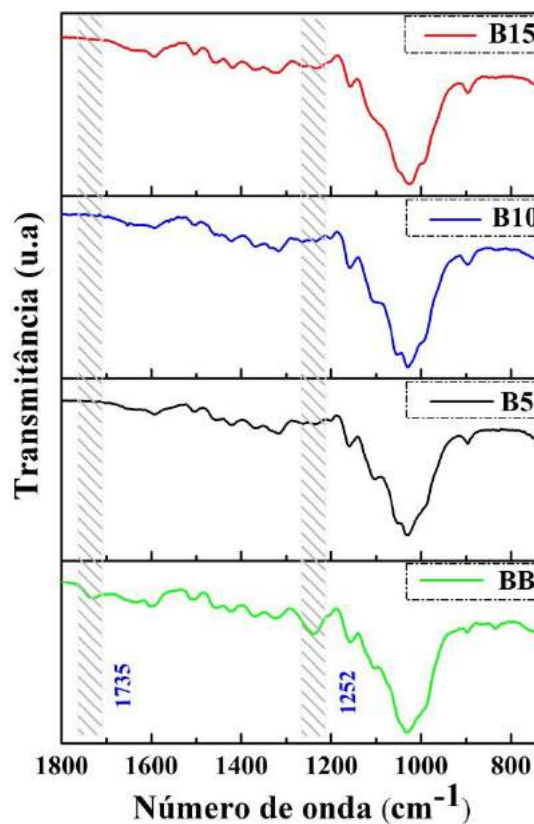
Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de **FT-IR** também é utilizada para detectar a presença de substâncias secundárias em um determinado material, através da detecção de bandas relativas à presença de ligações químicas presente no interferente. Sendo possível comprovar a remoção de tais componentes pelo desaparecimento dessas bandas.

Os espectros de infravermelho (**Figura 9**) mostram que o tratamento alcalino age de maneira efetiva na remoção de hemicelulose, lignina e extrativos como comprovado na microscopia eletrônica de varredura. O desaparecimento das bandas em  $1735$  e  $1252\text{ cm}^{-1}$  que estão presente apenas na fibra natural são referentes à ligação  $\text{C}=\text{O}$  presentes na hemicelulose, pectinas e ceras e  $\text{C-O-C}$  da lignina, respectivamente. Outras bandas referentes à celulose podem ser vistas na **Tabela 4**.

Figura 9 - Espectros de **FT-IR** das fibras de bambu com diferentes tratamentos



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4 - Modos vibracionais de estiramento e dobramento do bambu natural e mercerizado

| Atribuição das bandas                        | BB   | B5   | B10  | B15  |
|--|------|------|------|------|
| Estiramento da ligação (CO)                  | 1735 | -    | -    | -    |
| Deformação angular (OH)                      | 1643 | 1646 | 1646 | 1646 |
| Deformação CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> | 1423 | 1423 | 1423 | 1420 |
| Deformação CH                                | 1368 | 1368 | 1368 | 1369 |
| Estiramento do grupo acetil (CO)             | 1332 | 1332 | 1328 | 1326 |
| Estiramento assimétrico (C-O-C)              | 1158 | 1158 | 1159 | 1159 |
| Estiramento da ligação CO/C=C                | 1033 | 1033 | 1033 | 1028 |

Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.5 Análises Termogravimétricas

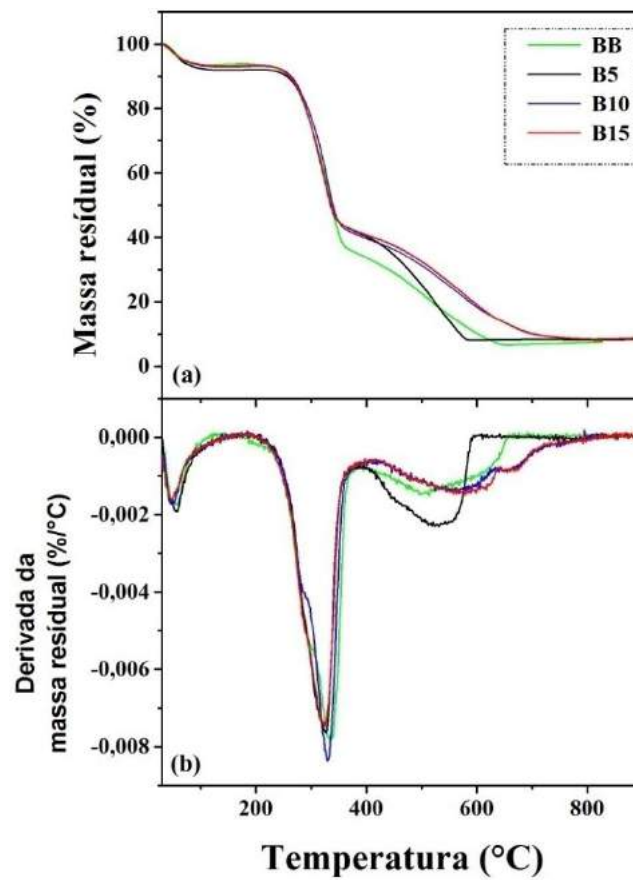
A estabilidade térmica das fibras lignocelulósicas antes e após o tratamento alcalino é um importante parâmetro para se buscar um tratamento ideal das fibras, principalmente quando se objetiva a síntese de compósitos, devido à escolha da temperatura de polimerização e reticulação.

A **Figura 10** demonstra os termogramas de **TG/DTG** das fibras de bambu antes e após o tratamento alcalino. Em todas as fibras ocorrem três eventos distintos como pode ser verificado nos gráficos de **DTGs (Figura 10b)**. Em todas as amostras há uma progressiva perda de massa em temperaturas inferiores a 100 °C associadas à perda de água.

O segundo evento ocorreu em uma faixa de temperatura de 226-378 °C. Observou-se que a fibra natural apresentou uma perda de massa de 56,3 %. Entretanto, as fibras tratadas com 5, 10, 15% de NaOH nessa mesma faixa de temperatura degradaram cerca de 47,4; 48,8; 48,8 %, respectivamente. Decomposições referentes aos macrocomponentes da fibra. A hemicelulose degrada em intervalos de temperatura que variam de 240-310 °C, a celulose entre 310-360°C e a lignina em temperaturas mais elevadas de 200-550 °C (SZCZEŚNIAK; RACHOCKI; TRITT-GOC, 2007).

O terceiro evento de 322-804°C houve uma perda de massa de 30,6% em massa para a fibra natural e 36,4% para a fibra tratada com 5% de NaOH. Para as fibras tratadas com 10 e 15% mostraram uma perda de massa de 34,7 e 35,6% respectivamente, referente à perda de massa de compostos formados na degradação do segundo evento (LUO et al., 2009) (**Tabela 5**). Devido ao baixo grau de cristalinidade da fibra **BB**, e desfibrilação da fibra **B15** e **B10**, a **B5** foi escolhida para a síntese do biocompósito tendo em vista seu alto grau de cristalinidade aliados a maior estabilidade térmica.

Figura 10 - Análise termogravimétrica TGA das fibras de bambu antes e após o tratamento químico



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 - Perdas de massa do bambu antes e após o tratamento

| Amostra    | 1° evento      |                |                  |     | 2° evento      |                |                  |      | 3° evento      |                |                  |      | CC (%) |
|------------|----------------|----------------|------------------|-----|----------------|----------------|------------------|------|----------------|----------------|------------------|------|--------|
|            | T <sub>e</sub> | T <sub>o</sub> | T <sub>máx</sub> | Δm  | T <sub>e</sub> | T <sub>o</sub> | T <sub>máx</sub> | Δm   | T <sub>e</sub> | T <sub>o</sub> | T <sub>máx</sub> | Δm   |        |
| <b>BB</b>  | 30             | 101            | 54               | 6,3 | 226            | 363            | 335              | 56,3 | 363            | 689            | 505              | 30,6 | 6,84   |
| <b>5%</b>  | 30             | 102            | 56               | 8,0 | 243            | 378            | 325              | 47,4 | 378            | 587            | 520              | 36,4 | 8,23   |
| <b>10%</b> | 30             | 109            | 47               | 7,9 | 238            | 375            | 329              | 48,8 | 375            | 804            | 556              | 34,7 | 8,56   |
| <b>15%</b> | 30             | 114            | 45               | 7,0 | 238            | 375            | 322              | 48,8 | 322            | 804            | 587              | 35,6 | 8,56   |

T<sub>e</sub>= temperatura onset; T<sub>o</sub>=Temperatura offset; T<sub>máx</sub>= Temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação;

Δm=perda de massa; CC= Conteúdo de cinzas.

Fonte: Próprio autor.

### 4.3 Obtenção do cardanol

O cardanol foi separado do LCC técnico de acordo com a metodologia descrita por Kumar et al (2002), com algumas modificações, em que se realizou uma extração líquido/líquido com hexano a partir de uma mistura de LCC/metanol/hidróxido de amônio obtendo um rendimento final de 62% ( $\pm 5,0$ ).

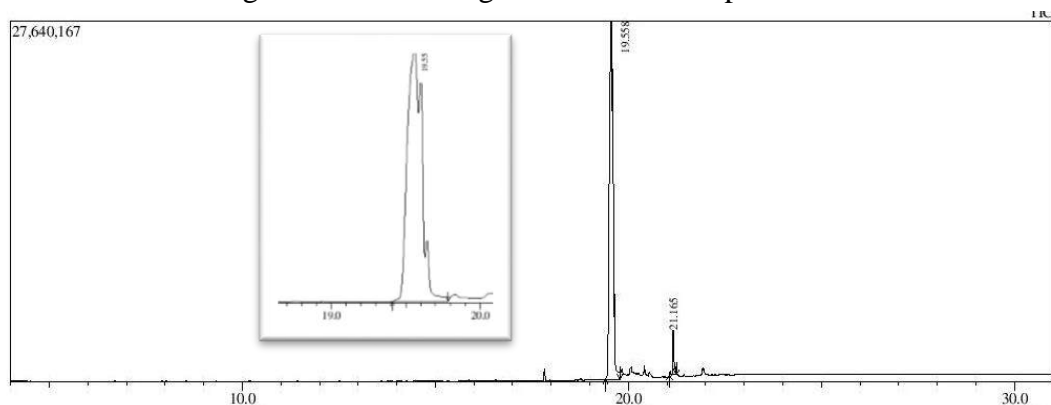
### 4.4 Caracterização estrutural do cardanol

#### 4.4.1 Cromatografia Gasosa do cardanol acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)

Após o processo de separação do cardanol analisou-se sua pureza e a composição dos diferentes tipos de cardanol através da cromatografia gasosa acoplada com o espectro de massa.

No cromatograma (**Figura 11**), observou-se dois picos principais o primeiro correspondente ao cardanol com tempo de retenção de 19,558 min e o segundo referente ao cardol, tempo de retenção de 21,165 min (DOS SANTOS et al., 2015). Os picos apresentam diferentes intensidades e tempos de retenção, sendo todos confirmados pelo espectrômetro de massa abaixo. O processo de purificação do cardanol se mostrou satisfatório com 95,73% de cardanol e 4,27% de cardol. A proporção de cardanol foi de 71% de monoinsaturado, 23% do di-insaturado e 6% do saturado.

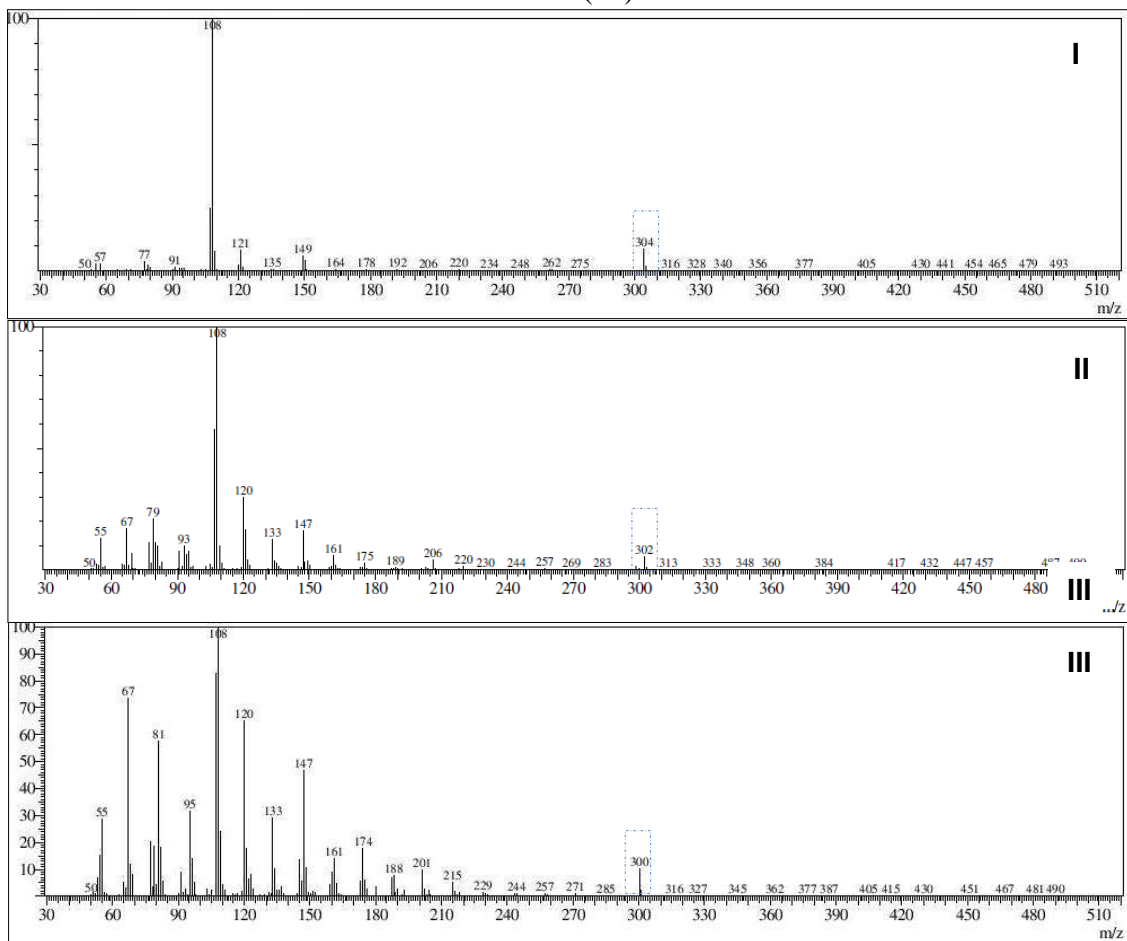
Figura 11 - Cromatograma do cardanol purificado



Fonte: Próprio autor.

Os resultados nos cromatogramas I, II e III (**Figura 12**) oriundos do cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa, (**CG/EM**) confirmam a presença de picos relativos à massa molecular do cardanol saturado ( $m/z$  304), mono-insaturado ( $m/z$  302) e di-insaturado ( $m/z$  300), respectivamente (ANDRADE et al., 2011). Além disso, aparece o pico mais intenso, pico base, ( $m/z$ ) 108, referente ao fragmento mais estável, característico do cardanol (KUMAR et al., 2002).

Figura 12 - Espectro de massa do cardanol saturado (I); monoinsaturado (II); di-insaturado (III)



Fonte: Próprio autor.

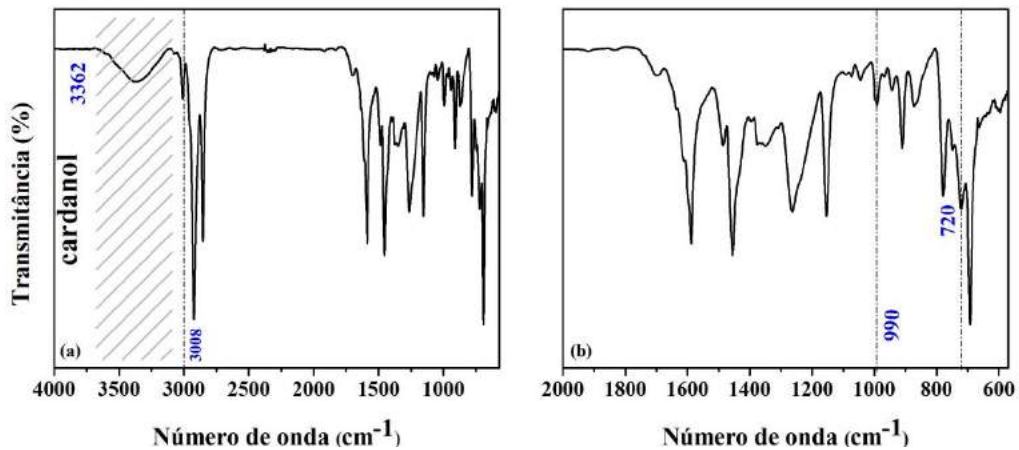
#### 4.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Um método bastante útil no processo de caracterização de compostos orgânicos é a espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (**FT-**



**IR).** Na **Figura 13** pode-se observar a bandas de absorção características do estiramento vibracional da ligação O-H em  $3362\text{ cm}^{-1}$ , além das bandas de estiramento da ligação  $=\text{C-H sp}^2$  em  $3008\text{ cm}^{-1}$ . Em  $990\text{ cm}^{-1}$  pode-se observar a deformação angular fora do plano das ligações  $\text{CH}_2$  de olefinas. Outras deformações menos intensas podem ser notadas (**Figura 13b**) em  $778\text{ cm}^{-1}$  deformação da ligação C-H do anel aromático, a deformação angular do grupo  $\text{CH}_2$ , pode ser observada em  $720\text{ cm}^{-1}$ , essa banda é evidente em compostos de cadeia longa e corresponde à vibração do fragmento  $[\text{CH}_2]_n$  sendo  $n > 4$ . Na tabela abaixo é possível visualizar outras bandas características do cardanol (**Tabela 6**).

Figura 13 - FT-IR do cardanol



Fonte: Próprio autor.

Tabela 6 - Atribuições de algumas bandas de vibração do cardanol

| Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Atribuições   |
|-------------------------------------|---|
| 3362                                | Estiramento O-H fenólicos   |
| 3008                                | Estiramento de C-H $\text{sp}^2$                                      |
| 2923                                | Estiramento assimétrico de $\text{CH}_2$                              |
| 2852                                | Estiramento simétrico de $\text{CH}_2$                                |
| 1590                                | Estiramento C=C do anel aromático                                     |
| 1488                                | Deformação de $\text{CH}_2$ (scissoring), Deformação de $\text{CH}_3$ |
| 1458                                | Deformação de $\text{CH}_2$ , deformação de $\text{CH}_3$             |
| 1372                                | Deformação de $\text{CH}_3$   |
| 1263                                | Deformação C-O-H, Deformação de $\text{CH}_2$ (fora do plano)         |
| 1156                                | Estiramento C-O fenólicos   |
| 990                                 | Deformação $\text{CH}_2$ de olefinas                                  |
| 940                                 | Deformação C-H de olefinas  |
| 911                                 | Deformação C-H de olefinas  |
| 870                                 | Deformação C-H de aromático   |
| 778                                 | Deformação C-H de aromático   |
| 720                                 | Deformação de $\text{CH}_2$ (rocking)                                 |

Fonte: Próprio autor.

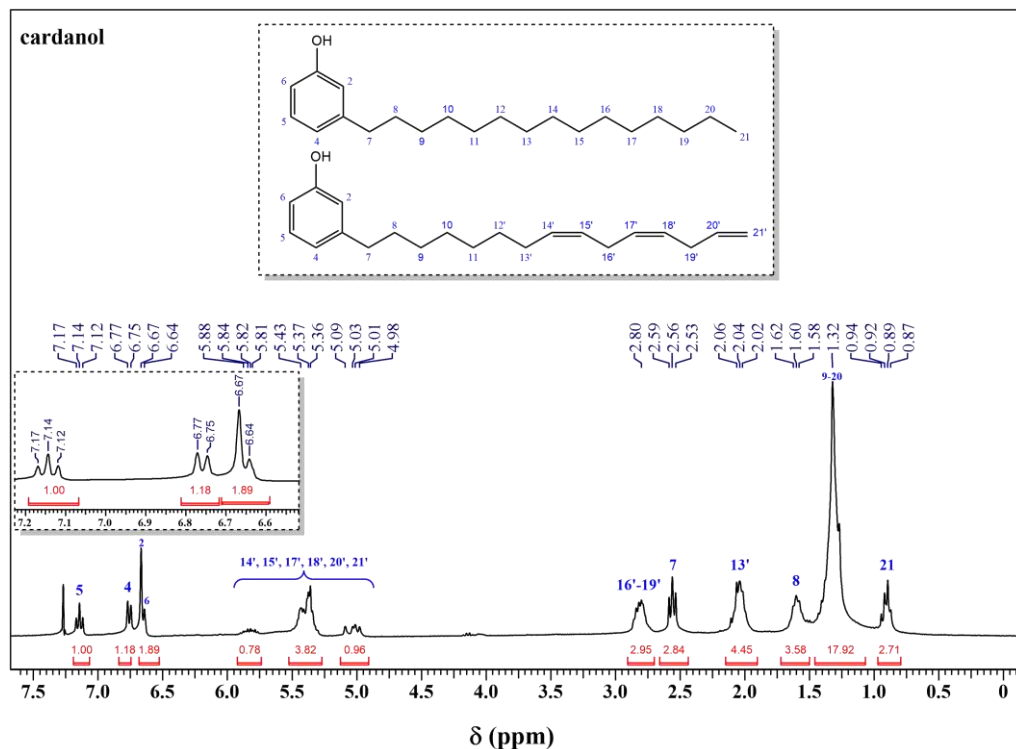
#### 4.4.3 Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ para o cardanol purificado

A técnica de ressonância magnética nuclear é importante para a elucidação estrutural e conformacional de moléculas orgânicas. Para a caracterização da estrutura química do cardanol foram realizados experimentos de **RMN  $^1\text{H}$**  e  **$^{13}\text{C}$** .

No espectro de **RMN- $^1\text{H}$**  do cardanol (**Figura 14**) foi observado a presença de um tripleto com sobreposição em 0,92 ppm referente aos hidrogênios do grupo metila, em 1,32 ppm foi observado um multipletto referente aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral e outro multipletto por volta de 1,58 a 1,62 ppm referente aos hidrogênios metilênicos próximos ao carbono  $\text{sp}^3$  ligado ao anel aromático. Entre 2,02 e 2,06 ppm um multipletto referente aos hidrogênios alílicos. Em 2,56 ppm um tripleto referente aos hidrogênios metilênicos ligados ao anel aromático. Em 2,80 ppm um multipletto correspondente aos hidrogênios metilênicos bis alílicos.

Os multipletos em 5,01, 5,37 e 5,82 ppm corresponde aos hidrogênios olefínicos da cadeia alifática. Os hidrogênios aromáticos, hidrogênio em meta, tripleto (7,14 ppm;  $J=7,5$  Hz); dubleto (6,77 ppm;  $J=7,5$  Hz), referente ao hidrogênio que está na posição *para*, já os hidrogênios em orto são os que estão com o deslocamento químico próximo de 6,67 ppm.

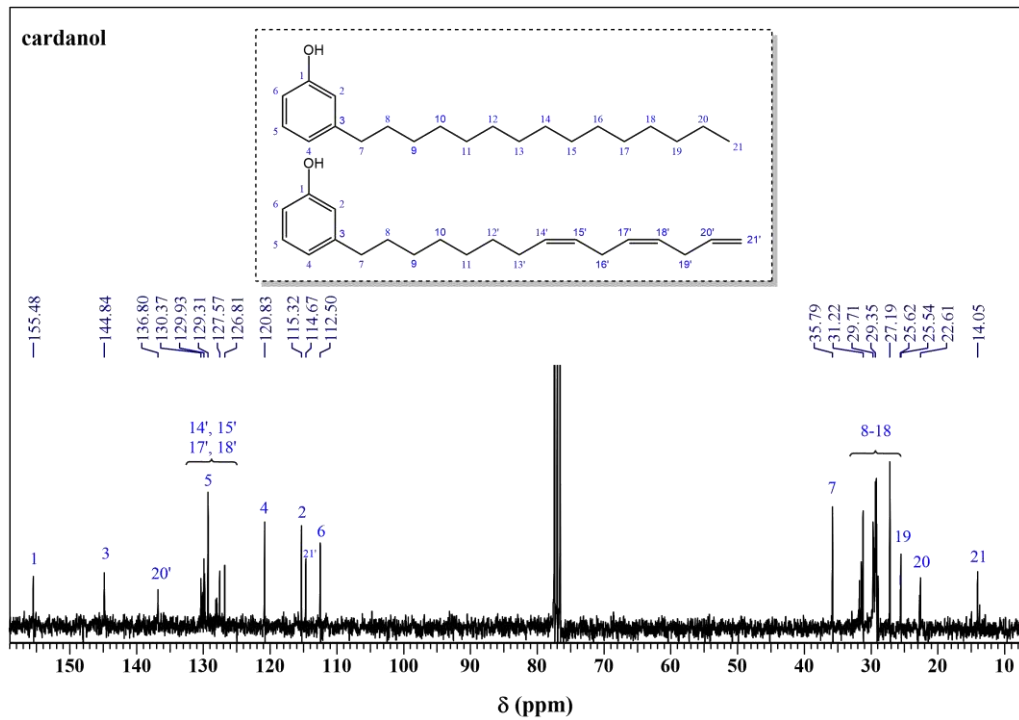
Figura 14 - Espectro do cardanol de **RMN- $^1\text{H}$**



Fonte: Próprio autor.

A estrutura do cardanol foi confirmada no espectro de **RMN-<sup>13</sup>C** (**Figura 15**). O primeiro sinal em 14,05 ppm é referente ao carbono pertencente ao grupo metila da cadeia alifática. Os vários sinais entre 22,61 e 31,22 ppm são dos carbonos metilênicos da cadeia alifática, em 35,79 ppm um sinal do carbono metilênico ligado ao anel aromático. Em 112,50; 115,32; 120,83 e 129,31 ppm são referentes aos carbonos do anel aromático, em 114,67 ppm sinal atribuído ao CH<sub>2</sub> terminal da cadeia. Entre 126,81 e 136,80 ppm são dos carbonos dos grupos CH ligados a dupla ligação da dupla, em 144,84 ppm refere-se ao sinal do carbono aromático não hydrogenado ligado a cadeia alifática. O último sinal (1), em 155,48 ppm refere-se ao carbono não hydrogenado ligado ao oxigênio do anel aromático.

Figura 15 - Espectro do cardanol de **RMN-<sup>13</sup>C**



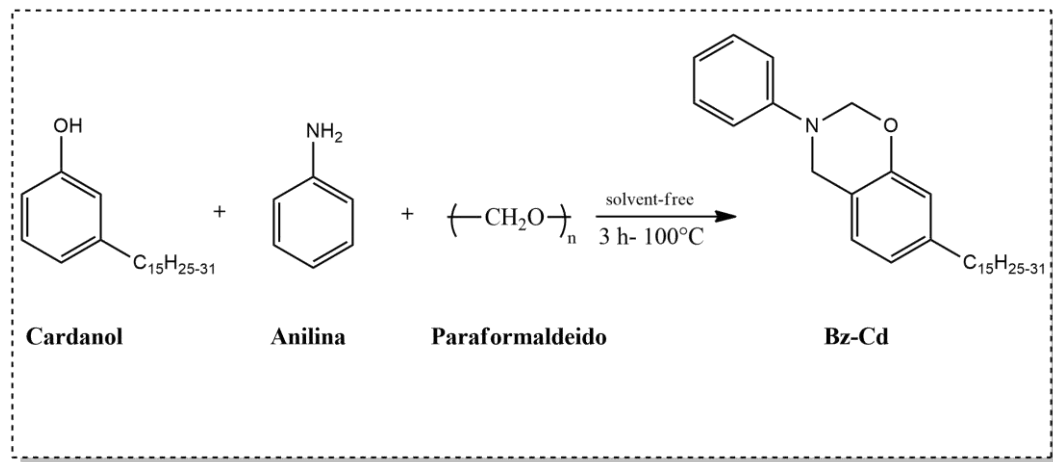
Fonte: Próprio autor.

## 4.5 Síntese e caracterização da benzoxazina

### 4.5.1 Síntese da benzoxazina (Bz-Cd)

A benzoxazina derivada do cardanol (**Bz-Cd**) foi sintetizada a partir da condensação de Mannich, em que se utilizaram como reagentes de partida o cardanol obtido do **LCC**, paraformaldeído e anilina, a reação processou-se na ausência de solvente, método comumente chamado *solvent free* (**Figura 16**).

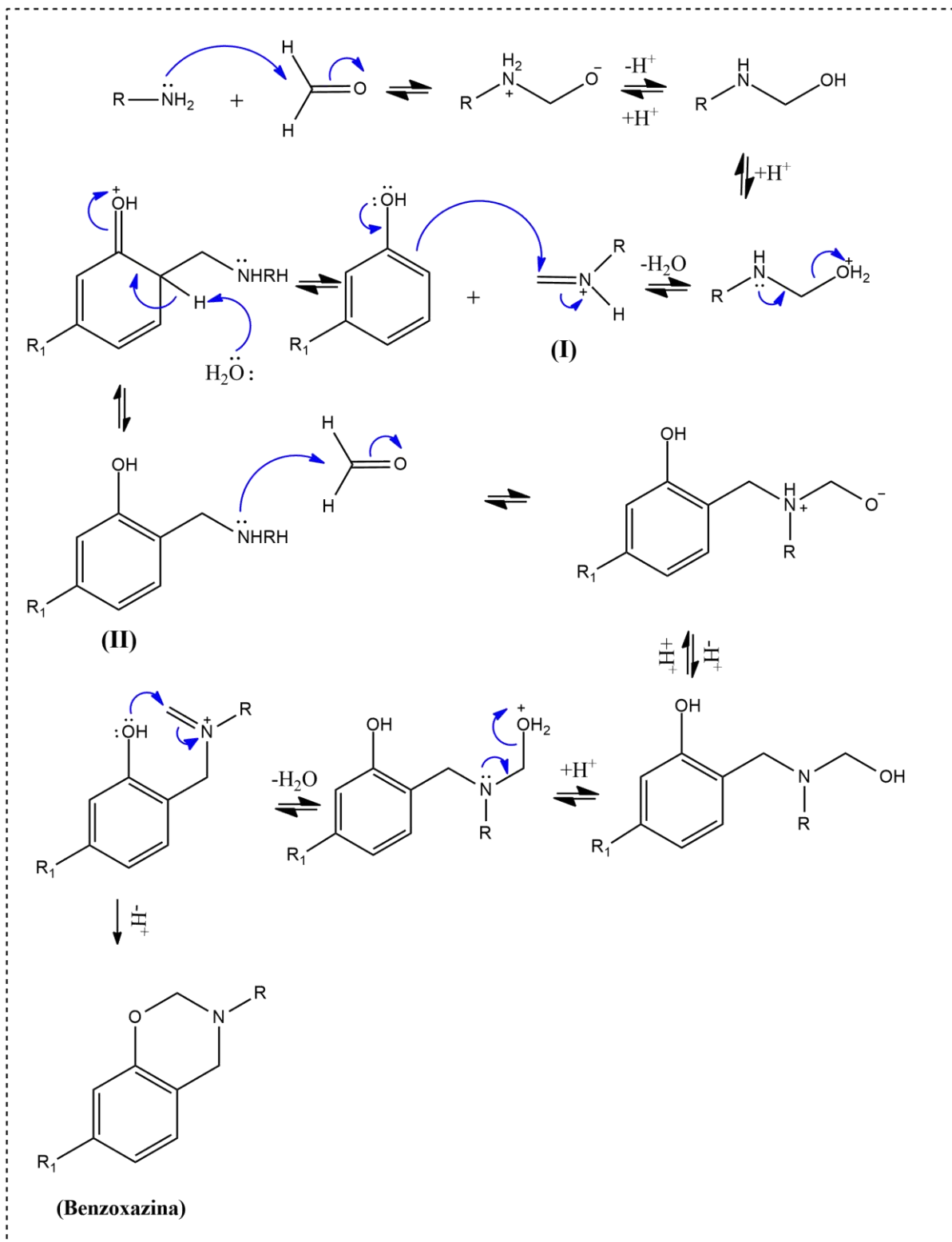
Figura 16 - Síntese da benzoxazina a partir do cardanol



Fonte: Próprio autor.

O paraformaldeído reage com anilina formando um íon imínio (I). Em seguida esta base de Schiff, com caráter eletrofílico, reage com o carbono *orto* do composto fenólico presente na reação, através de um mecanismo semelhante aquele da reação de Mannich, formando assim uma benzilamina (II), que reage novamente com outra molécula de paraformaldeído gerando outro íon imínio. Este último sofre um ataque nucleofílico intermolecular pela hidroxila fenólica, ciclizando e formando um anel oxazínico (**Figura 17**).

Figura 17- Mecanismo de síntese das benzoxazinas



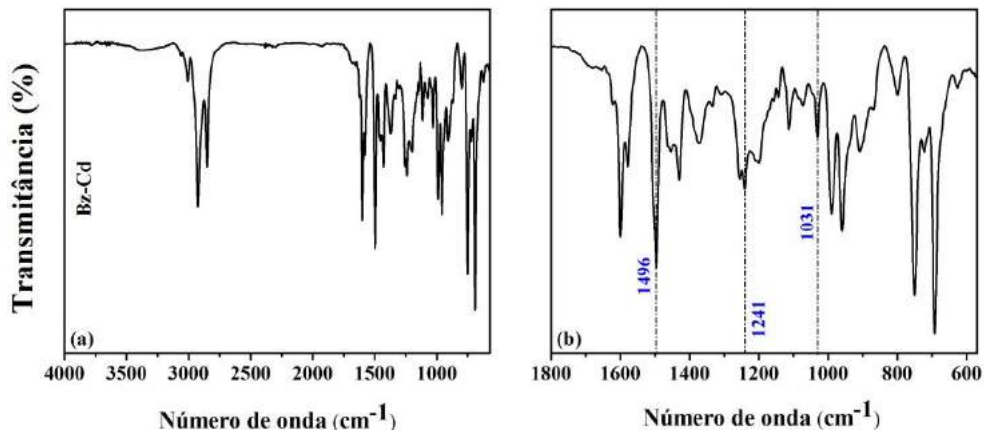
Fonte: Próprio autor.

#### 4.5.2 Caracterização estrutural da Bz-Cd

#### 4.5.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Com o uso do **FT-IR** foi possível observar as bandas vibracionais características da estrutura da benzoxazina. O espectro de infravermelho do monômero de benzoxazina, **Bz-Cd**, não apresentou as bandas características dos grupos O-H e N-H ( $\sim 3335$  e  $3161\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) (**Figura 18**). Este fato sugere a conversão completa dos reagentes cardanol e anilina para síntese do anel oxazínico. As bandas de absorção característica do anel de oxazina podem ser observadas em  $1241$  e  $1031\text{ cm}^{-1}$  relativos ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações Ar-O-CH<sub>2</sub>, além das bandas que indicam à presença de alcenos são referentes as ligações de C-H ( $3008\text{ cm}^{-1}$ ) e C=C ( $1578\text{ cm}^{-1}$ ) (ISHIDA; AGAG, 2011). A banda de intensidade de  $1496\text{ cm}^{-1}$  é característica do composto aromático trissubstituído das benzoxazinas. A **Tabela 7** mostra outras bandas características da **Bz-Cd**.

Figura 18 - **FT-IR** da benzoxazina (**Bz-Cd**)



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7 - Modos vibracionais característico da **Bz-Cd**

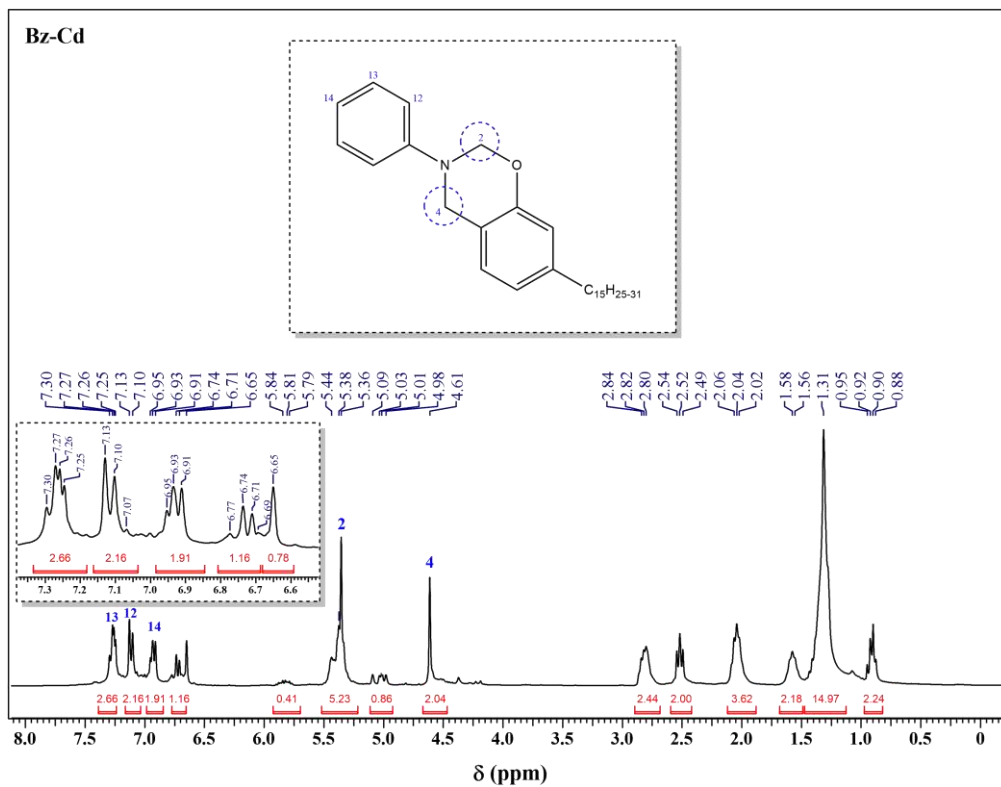
| Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Atribuições   |
|-------------------------------------|---|
| 1600                                | Estiramento C=C do anel aromático                                       |
| 1496                                | Estiramento C=C do anel aromático trissubstituído                       |
| 1241                                | Estiramento assimétrico das ligações C-O-C                              |
| 1031                                | Estiramento simétrico das ligações C-O-C                                |
| 960                                 | Deformação angular fora do plano C-H do anel benzênico ligado a oxazina |

Fonte: Próprio autor.

#### 4.5.4 Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ para a Bz-Cd

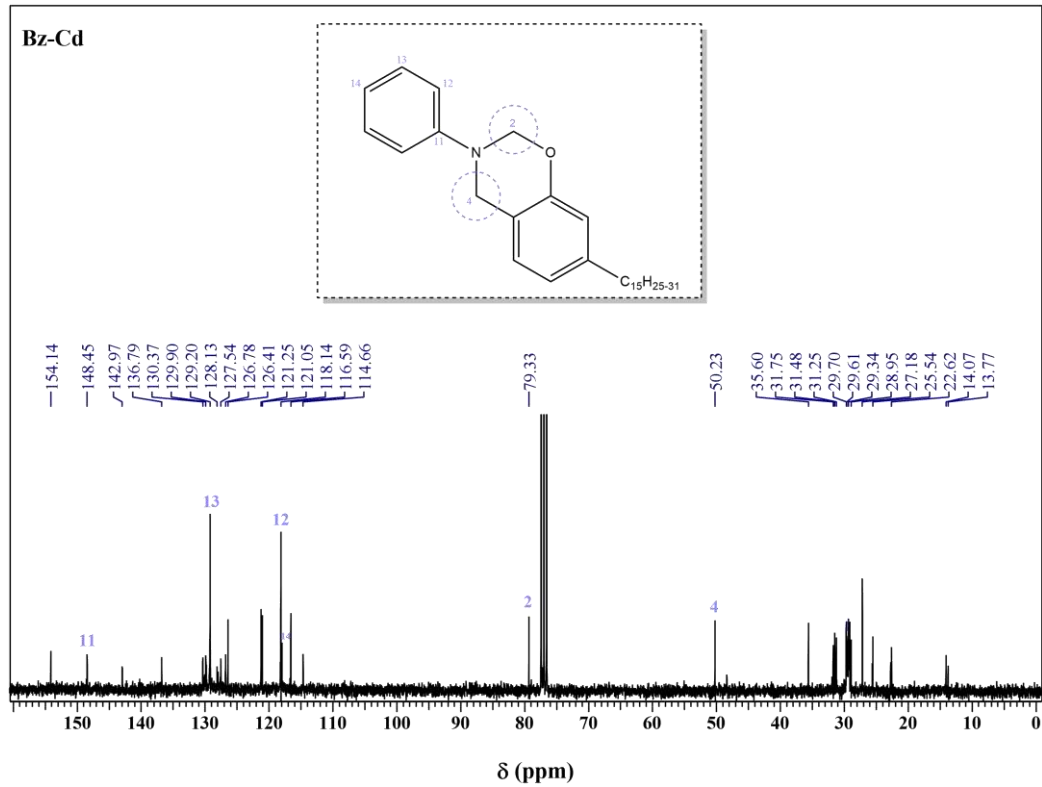
No espectro de **RMN- $^1\text{H}$**  da **Bz-Cd** abaixo (**Figura 19**) pode-se perceber além dos sinais característicos da cadeia alifática, os sinais referentes aos hidrogênios do anel de oxazina, N-**CH $_2$** -O, em 5,36 ppm e N-**CH $_2$** -Ar, em 4,61 ppm. Os sinais relativos dos hidrogênios do anel aromático ligado ao anel de oxazina podem ser observados na região de 6,91 a 7,30 ppm.

Figura 19 - Espectro da **Bz-Cd** de **RMN- $^1\text{H}$**



Fonte: Próprio autor.

No espectro de **RMN- $^{13}\text{C}$**  da benzoxazina abaixo (**Figura 20**) podemos observar além dos sinais referentes aos carbonos da cadeia alifática, os sinais referentes aos carbonos do anel de oxazina, N-**CH $_2$** -O, em 79,33 ppm e N-**CH $_2$** -Ar, em 50,23 ppm. Os picos referentes aos carbonos do anel aromático ligado ao anel de oxazina são os 117,99; 118,14; 129,20; 148,45 ppm.

Figura 20 - Espectro da **Bz-Cd** de RMN-<sup>13</sup>C

Fonte: Próprio autor.

## 4.6 Estudo térmico da **Bz-Cd**

### 4.6.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

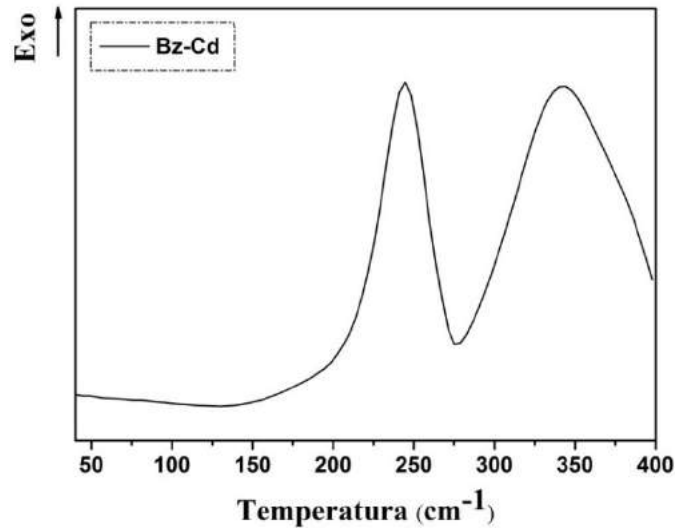
Com o intuito de avaliar o comportamento de polimerização da **Bz-Cd** foi utilizada a calorimetria exploratória diferencial (**DSC**).

A **Figura 21** mostra o termograma de **DSC** da **Bz-Cd**. O primeiro evento exotérmico indica a temperatura em que ocorre a abertura do anel oxazínico, conseqüentemente início do processo de polimerização. Pode-se observar que a temperatura de início de polimerização,  $T_{\text{(onset)}}$  ocorre em 227 °C, a abertura do anel de oxazina em temperatura mais baixas indica a baixa estabilidade das benzoxazinas. Já  $T_{\text{(offset)}}$  indica a temperatura do término da polimerização que ocorre por volta de 270 °C. A temperatura máxima de polimerização,  $T_{\text{máx}}$ , ocorre em 245°C. A **Bz-Cd** apresenta um  $\Delta H$  de polimerização de 68,99 J/g. O segundo pico



exotérmico presente na **Bz-Cd**, provavelmente é decorrente do processo de reticulação das duplas ligações da cadeia alifática.

Figura 21 - Termograma de DSC da (**Bz-Cd**)



Fonte: Próprio autor.

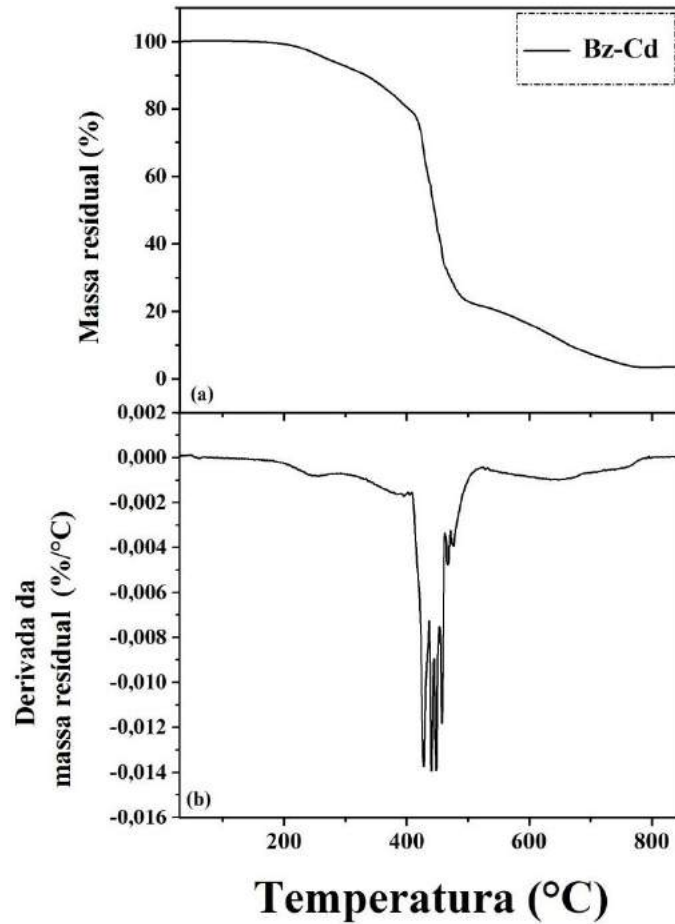
#### 4.6.2 Análises Termogravimétricas (TGA)

A análise termogravimétrica permite acompanhar o processo de perda de massa com o aumento da temperatura, esse tipo de análise torna-se possível escolher a melhor temperatura para o processo de polimerização, tendo em vista que altas temperaturas levam a degradação do composto. **Figura 22** observa-se as curvas termogravimétricas da **Bz-Cd** sintetizada. Sob atmosfera de  $N_2$  mostram eventos distintos, o primeiro evento demonstrou múltiplos picos e o segundo mostrou-se uma faixa ampla de temperatura.

O primeiro evento, 201 °C a 475 °C, referente à degradação completa da benzoxazina ocorre em um faixa com diversos picos, a perda de massa da **Bz-Cd** no primeiro evento foi de 72,98 %.

O segundo evento, com uma faixa de temperatura 475 a 746 °C, discreto na **Bz-Cd**, possivelmente é decorrente da formação de produtos termicamente mais estáveis durante a degradação. A perda de massa para a **Bz-Cd** foi de 23,82% (**Tabela 8**).

Figura 22 - Análise termogravimétrica TGA da Bz-Cd



Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 - Perdas de massa da Bz-Cd

| Amostra | 1° evento      |                |                  |       | 2° evento      |                |                  |       | CC (%) |
|---------|----------------|----------------|------------------|-------|----------------|----------------|------------------|-------|--------|
|         | T <sub>e</sub> | T <sub>o</sub> | T <sub>máx</sub> | Δm    | T <sub>e</sub> | T <sub>o</sub> | T <sub>máx</sub> | Δm    |        |
| Bz-Cd   | 201            | 475            | 437              | 72,98 | 475            | 746            | 658              | 23,82 | 3,2    |

T<sub>e</sub>= temperatura onset; T<sub>o</sub>=Temperatura offset; T<sub>máx</sub>= Temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação;

Δm=perda de massa; CC= Conteúdo de cinzas.

Fonte: Próprio autor.

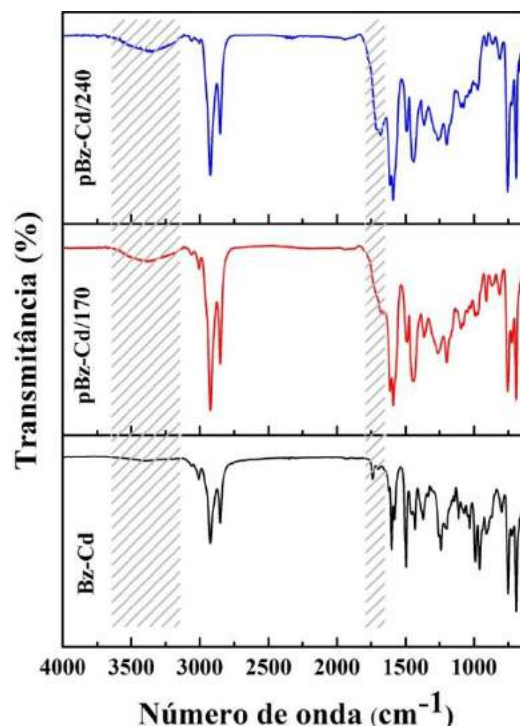
## 4.7 Estudo de polimerização e reticulação da Bz-Cd, pBz-Cd/170 e pBz/240

### 4.7.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de **FT-IR** da **Bz-Cd**, **pBz-Cd/170** e **pBz-Cd/240** são demonstrados na (**Figura 23**). As bandas de estiramento e deformação característicos do anel de oxazina desaparecem por completo nas polibenzoxazinas, comprovando que o processo de polimerização foi efetivo. Foi observada uma diminuição da intensidade da banda de  $1496\text{ cm}^{-1}$  característico do composto aromático trissubstituído da **Bz-Cd**. (**Figura 16**). O aparecimento da banda em  $3383\text{ cm}^{-1}$  característico do estiramento de O-H, além do aparecimento da banda em  $1484\text{ cm}^{-1}$ , passando a assumir também a estrutura fenólica tetrassubstituída. Além do desaparecimento das bandas em  $1241\text{ cm}^{-1}$  e  $1031\text{ cm}^{-1}$ , comprovando a abertura do anel de oxazina. Ao longo do processo de polimerização houve um processo de oxidação decorrente do aquecimento, como se pode observar o aparecimento da banda em  $1710\text{ cm}^{-1}$  e  $1680\text{ cm}^{-1}$ , característica de C=O.

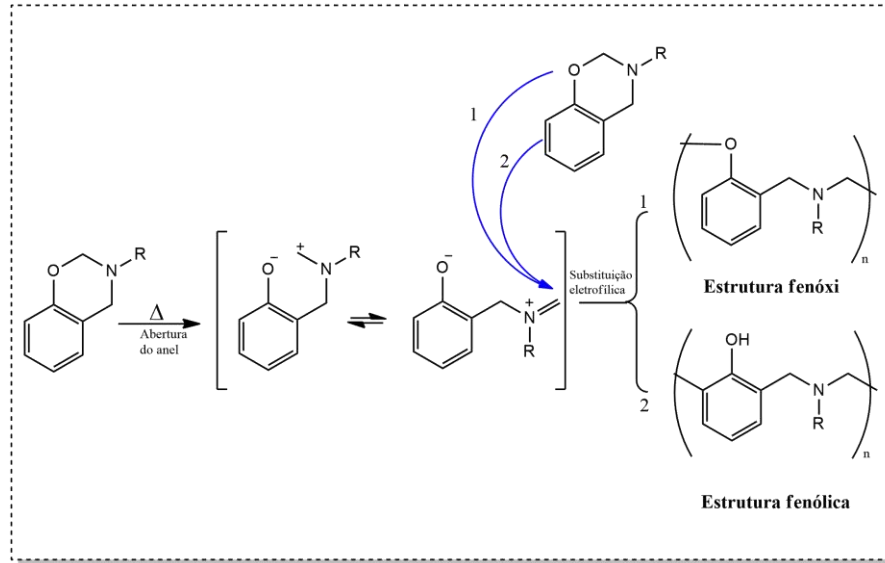
O mecanismo descrito na **Figura 24** refere-se ao processo de polimerização das polibenzoxazinas. Este mecanismo é dividido em duas etapas, a primeira inicia-se com a abertura do anel de oxazina, decorrência a absorção de calor, a segunda etapa é uma substituição eletrofílica. Há a formação de duas estruturas diferentes, uma fenóxi e outra fenólica com estabilidades diferentes.

Figura 23 - Espectros de **FT-IR** da **Bz-Cd**, **pBz/170** e **pBz/240**



Fonte: Próprio autor.

Figura 24 - Mecanismo de polimerização das benzoxazinas



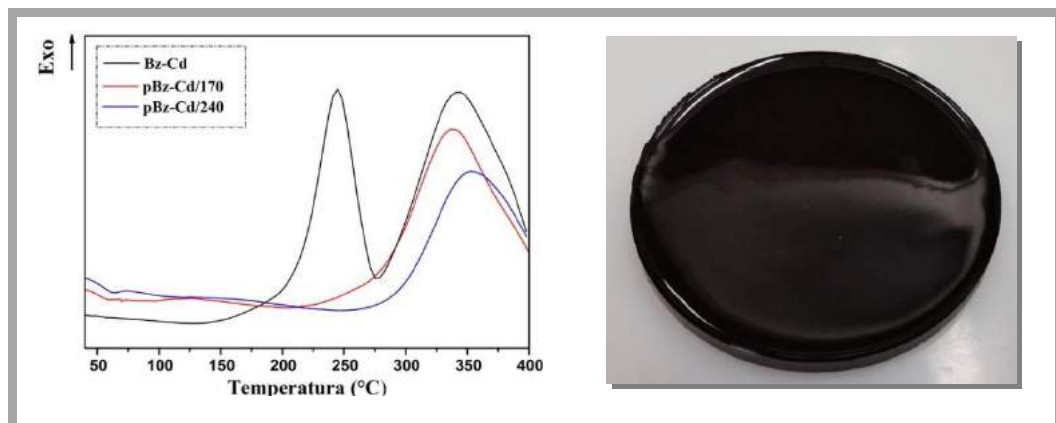
Fonte: Próprio autor.

#### 4.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na **Figura 25** são apresentados o termograma de **DSC** da **Bz-Cd** e das polibenzoxazinas **pBz-Cd/170** e **pBz-Cd/240**.

O primeiro pico exotérmico que indica a temperatura em que ocorre a abertura do anel oxazínico não foi aparente nas polibenzoxazinas. O segundo pico exotérmico presente nas polibenzoxazinas, provavelmente é decorrente do processo de reticulação das duplas ligações da cadeia alifática.

Figura 25 - Termograma de **DSC** da **Bz-Cd**, **pBz-Cd/170** e **pBz-Cd/240** e imagem de **pBz-Cd/240**



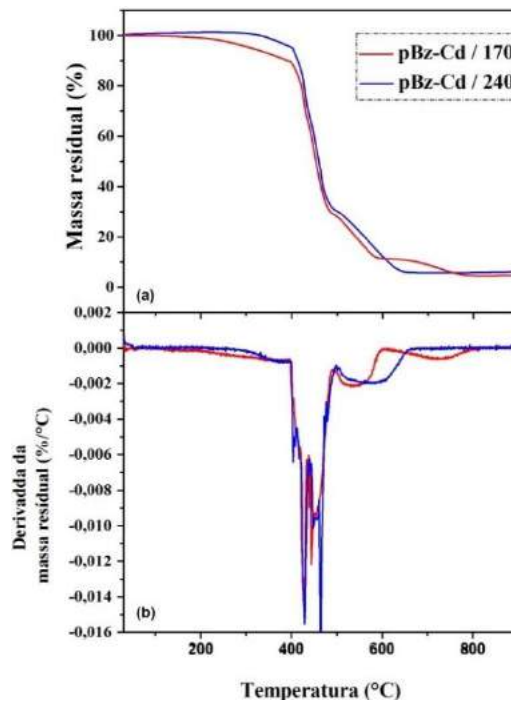
#### 4.7.3 Análises Termogravimétricas (TGA)

Na **Figura 26** observa-se as curvas termogravimétricas das **pBz-Cd/170** e **pBz-Cd/240**. Sob atmosfera de N<sub>2</sub> mostraram estabilidades térmicas diferentes, apresentando eventos semelhantes, porém a **pBz-Cd/240** demonstrou ser mais estável termicamente.

O primeiro evento, entre 220°C a 470 °C, comum as polibenzoxazinas é referente à degradação completa destas, ocorrendo uma perda de massa de 67,9 e 66 % para as polibenzoxazinas **pBz-Cd/170** e **pBz-Cd/240**, respectivamente, outro fato importante a destacar nessa primeira perda de massa é que para a **pBz-Cd/240** começou a degradar apenas a 328 °C, enquanto que as **pBz-Cd/170** a 220°C, indicando que após o incremento de maior temperatura há formação de um material mais estável termicamente, fato esse está relacionado com o maior grau de reticulação da **pBz-Cd/240**.

O segundo evento, com uma faixa de temperatura 470 a 810 °C, comum as polibenzoxazinas, possivelmente são decorrentes da formação de produtos termicamente mais estáveis durante o processo de degradação. Nesse evento perda de massa para as polibenzoxazinas pré e pós-reticuladas foram de 28,1 e 28,3%, respectivamente (**Tabela 9**).

Figura 26 - TGA e DTG pBz-Cd/170 e pBz/240



Fonte: Próprio autor.

Tabela 9 - Perdas de massa das **pBz-Cd/170** e **pBz/240**

| Amostra      | 1° evento (°C) |                |                  |      | 2° evento (°C) |                |                  |      | CC (%) |
|--------------|----------------|----------------|------------------|------|----------------|----------------|------------------|------|--------|
|              | T <sub>e</sub> | T <sub>o</sub> | T <sub>máx</sub> | Δm   | T <sub>e</sub> | T <sub>o</sub> | T <sub>máx</sub> | Δm   |        |
| pbz-Cd / 170 | 220            | 470            | 429              | 67,9 | 470            | 810            | 541              | 28,1 | 4,0    |
| Pbz-Cd / 240 | 328            | 476            | 466              | 66   | 476            | 633            | 571              | 28,3 | 5,7    |

T<sub>e</sub>= temperatura onset; T<sub>o</sub>=Temperatura offset; T<sub>máx</sub>= Temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação;

Δm=perda de massa; CC= Conteúdo de cinzas.

Fonte: Próprio autor.

#### 4.7.4 Grau de reticulação

A fim de determinar o grau de reticulação (*crosslinking*) foi realizado um estudo de dissolução das amostras de **pBz-Cd/170** e **pBz-Cd/240**.

A **Figura 27** mostra como a reticulação da polibenzoxazina afeta sua solubilidade. A **Tabela 10** retrata o grau de reticulação das polibenzoxazinas produzidas. Para a **pBz-Cd/170** obteve-se um grau de reticulação de 87,26 %, enquanto **pBz-Cd/240** possui um grau de reticulação de 92,71 (±1,45).

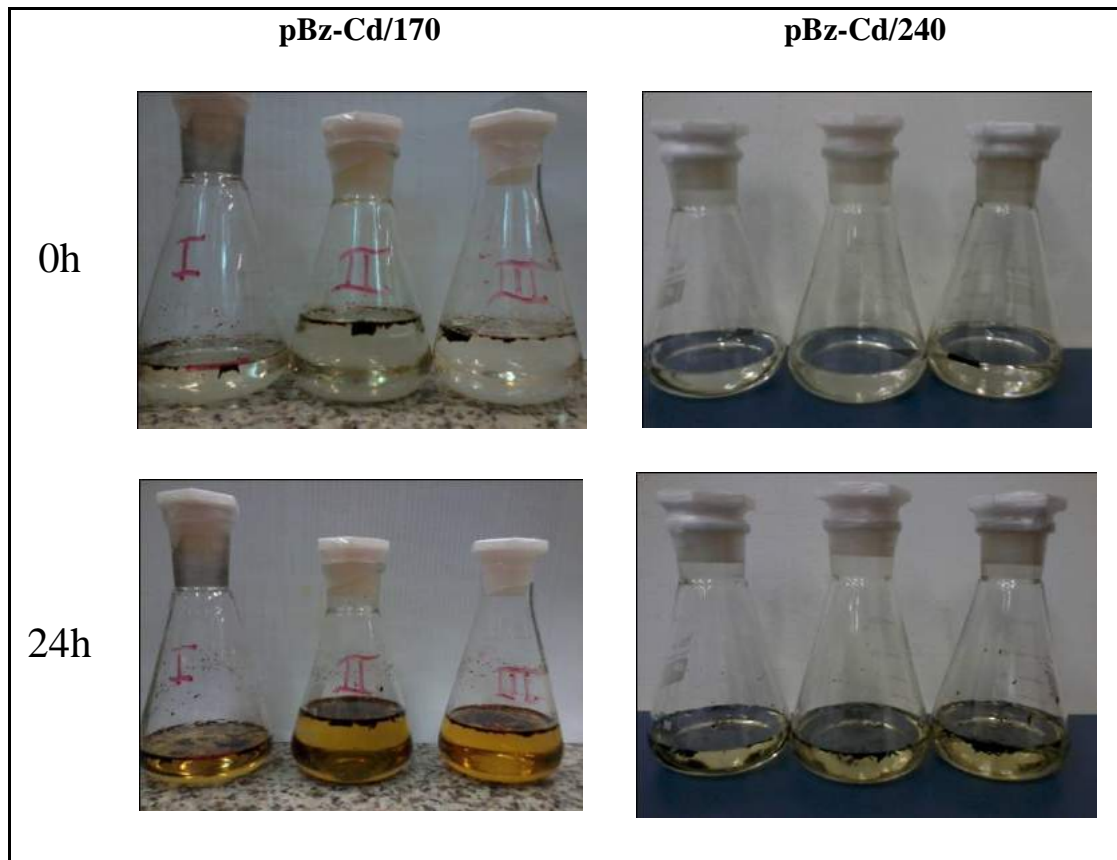
A parcela de material insolúvel corresponde ao material reticulado (**G<sub>R</sub>**), quando o solvente entra em contato direto com o polímero reticulado absorve e intumescce aumenta de volume. Enquanto a parcela não reticulada se dissolve no solvente.

Tabela 10 - Polibenzoxazina pré-reticulada e pós-reticulada

| Polibenzoxazina | G <sub>R</sub> (%) |
|-----------------|--------------------|
| pBz-Cd/170      | 87,26 (±2,80)      |
| PBz-Cd / 240    | 92,71 (±1,45)      |

Fonte: Próprio autor.

Figura 27 - Polibenzoxazina pré-reticulada (**pBz-Cd/170**) e pós-reticulada (**pBz-Cd/240**)



Fonte: Próprio autor.

#### 4.8 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmica mecânica (**DMA**), também conhecida como análise termo-dinâmico-mecânica (**DMTA**), é uma técnica imprescindível na caracterização de materiais viscoelásticos. Por meio desta técnica é possível determinar as propriedades microscópicas de determinado composto analisando os resultados macroscópicos obtidos nos ensaios.

Escolheu-se a metodologia para a síntese do biocompósito que envolvia o processo de pós-reticulação (**pBz-Cd/240**), tendo em vista alta estabilidade térmica comprovadas pela análise de **TGA** e o elevado grau de reticulação comprovado com o intumescimento do polímero, com essa metodologia produziu-se um compósito, estão estudou-se suas propriedades mecânicas.

Também se escolheu o bambu que foi mercerizado com 5% de NaOH (**B5**), pois dentre os tratamentos foi o que apresentou maior índice de cristalinidade e as fibras mantive-

ram sua estrutura microfibrilar. A síntese de todos os compósitos desse trabalho utilizou-se o **B5**. Porém o uso de 5% da concentração de bambu no biocompósito foi determinado, devido a testes preliminares que levaram a essa concentração, devido à formação de menos falhas estruturais.

A dependência da temperatura de síntese das polibenzoxazinas pode ser observada no gráfico de módulo de armazenamento ( $E'$ ) (**Figura 28a**). A 30 °C o módulo de armazenamento da **pBz-Cd/240** e do biocompósito (**CpBz-Cd**) foram de 241 e 448 MPa, respectivamente, que implica numa maior rigidez para o **CpBz-Cd**. Na região vítrea, as cadeias das moléculas são altamente imóveis. Possuindo um maior patamar borrachoso no módulo de elasticidade de armazenamento que também indica um maior grau de reticulação, para o **CpBz-Cd** 41 MPa, enquanto que a **pBz-Cd/240** possui 13,3 MPa.

Com o acréscimo da temperatura alguns segmentos moleculares possuem a habilidade de se mover e devido a isso se observa que  $E'$  decresce devido à dissipação de energia.

A determinação da temperatura de transição vítrea de um material viscoelástico via análise de **DMA** é uma prática bastante frequente. Essa propriedade, que delimita o comportamento vítreo de um material com comportamento borrachoso, está relacionada com as regiões amorfa ou semicristalina, de sua estrutura molecular, como também pode ser influenciado pelos aditivos presentes na sua formulação.

A densidade de reticulação ( $\rho_x$ ) (**Tabela 11**) afeta a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros. De acordo com a teoria elástica é possível calcular a densidade de reticulação a partir da **equação 3**, desenvolvida por Nielsen e Landel.

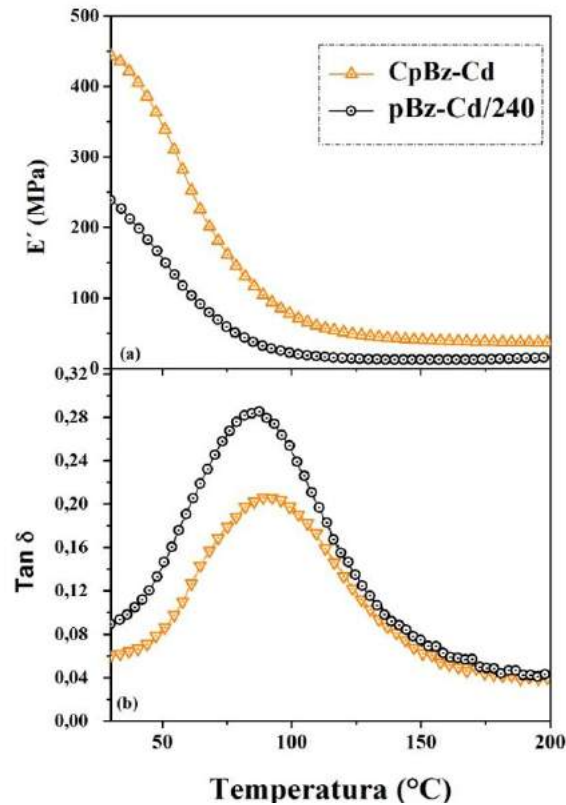
Na **Figura 27b**, cada uma das curvas demonstra a  $\alpha$ -relaxação de cada um dos polímeros, os valores de  $T_g$  são determinados pelos valores máximos das curvas de  $\tan \delta$ . Observa-se ainda que a altura dos picos de  $\tan \delta$  do **CpBz-Cd** é maior que a da **pBz-Cd/240** (**Tabela 11**), onde uma menor altura indica uma menor quantidade de moléculas com mais flexibilidade (LU et al., 2014).

$$\text{Log}(E'_e/3) : 7 + 293\rho_x \quad (3)$$

$E'_e$ ; (dyn/cm<sup>2</sup>): platô de equilíbrio elástico ;

$\rho_x$  (mol/cm<sup>3</sup>): densidade de reticulação.



Figura 28 - E' e Tan  $\delta$  para CpBz-Cd e pBz-Cd/240

Fonte: Próprio autor.

Tabela 11 - Análise de DMA para a CpBz-Cd e pBz-Cd/240

| Polibenzoxazina | Tg (°C) | Altura do pico (u.a)* | $\rho_x \times (10^{-3})$ |
|-----------------|---------|-----------------------|---------------------------|
| pBz-Cd/240      | 85      | 0,21                  | 2,00                      |
| CpBz-Cd         | 91      | 0.14                  | 3,86                      |

\*Unidade arbitrária

Fonte: Próprio autor.

#### 4.9 Estudo de polimerização e cura de Bz-Cd com dietilenotriamina (DETA)

O processo de polimerização das benzoxazinas é um processo catiônico (**Figura 24**), que normalmente não exige o uso de catalisadores, porém temperaturas acima de 200 °C são necessárias para uma completa polimerização que seja acompanhada com um elevado grau de reticulação. A diminuição da temperatura de polimerização é especialmente importante para materiais com baixa temperatura de degradação ou quando se faz uso de outro composto inserido a benzoxazina, como a síntese de compósitos cujo reforço seja fibras lignocelu-

lógicas. O **CpBz-Cd** apresentou uma série de defeitos estruturais (**Figura 29**), como por exemplo a presença de bolhas e fraturas que comprometeu suas propriedades mecânicas, como foi observado no módulo de armazenamento e  $\tan \delta$ . O uso de catalisadores para benzoxazinas são bastante reportados na literatura, apresentam diferentes estruturas, como por exemplo, ácidos, bases, fenóis. Kotzebue et al. (2016) mostrou como uma interação ácido-base interfere na eficácia da ação dos catalisadores ácidos, não sendo ideal para o uso de algumas benzoxazinas que possuem pontos reativos para uma possível interação ácido-base. Em testes preliminares, não apresentado nesse trabalho, foi possível confirmar essa característica para a **Bz-Cd** em que a inserção de TsOH, MgCl<sub>2</sub> não alterou significativamente o onset de polimerização, resultado diferente para a benzoxazina sintetizada com o cardanol saturado como foi reportado por (KOTZEBUE et al., 2016). Porém, o uso de catalisadores básicos é reportado na literatura de forma tímida. Esse tipo de catalisador age como nucleófilo promovendo uma diminuição na temperatura de onset de polimerização. Escolheu-se a dietilenotriamina (**DETA**), por ser uma amina alifática, baixo preço, e ser bastante utilizado no processo de reticulação de polímeros. O estudo de polimerização por **DSC**, **FT-IR** e grau de reticulação por intumescimento é mostrado nas sessões posteriores.

Figura 29 - Compósito (**CpBz-Cd**) com falhas estruturais



Fonte: Próprio autor.

#### 4.10 Polimerização de Bz-Cd com DETA

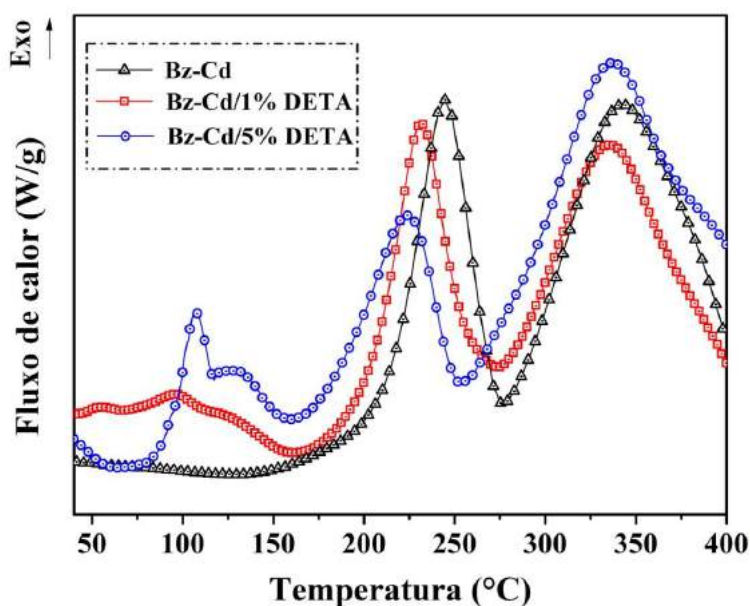
No **DSC** da **Bz-Cd** mostrou um início de polimerização em 227 °C e temperatura máxima de polimerização de 245 °C, como já foi reportado (**Figura 19**). O uso de 1% de **DETA** (m/m) mostrou uma pequena diminuição da  $T_{\text{onset}}$  de polimerização passando para 200 °C e temperatura máxima de polimerização de 231 °C. Porém, com uma concentração de 5%

de **DETA**, apresentou uma diminuição bastante acentuada no início de polimerização, com um  $T_{\text{onset}}$  de polimerização de 180 °C e  $T_{\text{max}}$  de 224 °C (**Figura 30**).

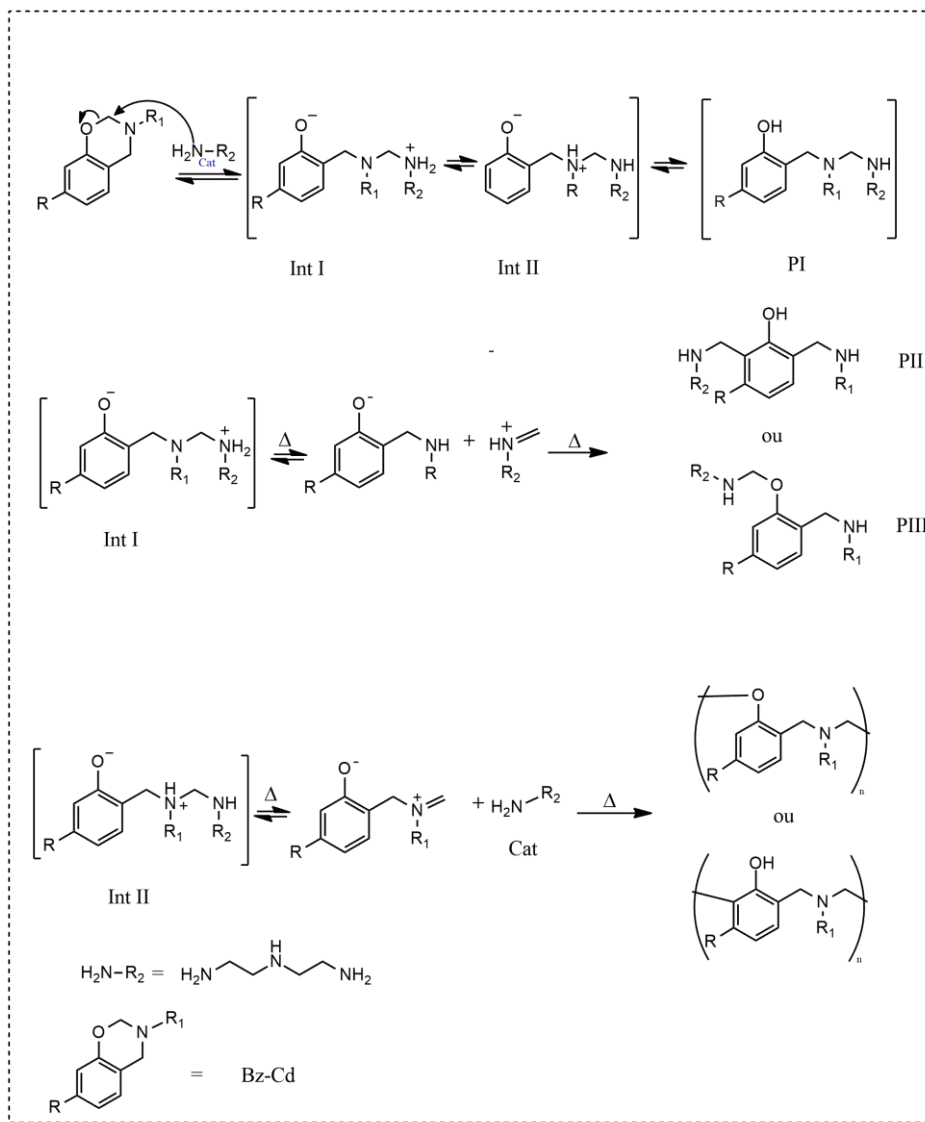
Na **figura 31** foi proposto o mecanismo de catálise da **Bz-Cd/DETA** baseado no trabalho de Sun et al (SUN et al., 2015). Em que existe três rotas possíveis para o processo de catálise benzoazina/amina. Na primeira reação o carbono metilênico do anel de oxazina ( $\text{Ar-CH}_2\text{-O}$ ) é mais suscetível a um ataque nucleofílico, em termos de carga parcial e tensão do anel. O ataque da amina ao carbono é um típico ataque de substituição nucleofílica, dando origem a intermediário zwitteriônico (**int I**) e que ainda pode dar origem a outro intermediário (**int II**) e um produto (**PI**), oriundo de um prototropismo. A reatividade de uma amina é determinada por sua basicidade, como aminas possuem uma basicidade maior que compostos ( $\text{pK}_a > 30$ ), como por exemplo tióis ( $\text{pK}_a$  10-11) e fenóis, funcionam de maneira mais efetiva como catalizadores alcalinos. Em síntese, o primeiro evento exotérmico é decorrente (onset 92 °C) do ataque nucleofílico provocado pelo deta ao anel de oxazina.

Com a formação dos intermediários (**int I**, **int II**), faz com que o primeiro o segundo evento exotérmico seja deslocado para temperaturas mais baixas, se comparada a **Bz-Cd** sem catalisador (onset 227 °C), provavelmente devido a formação de compostos com o anel de oxazina aberto, facilitando a abertura dos outros anéis de oxazina, além da formação de aminas protonadas ( $\text{pK}_a$  4-11) que também facilitam o processo de polimerização.

Figura 30 - Termogramas de DSC **Bz-Cd** e **Bz-Cd** catalisadas



Fonte: Próprio autor.

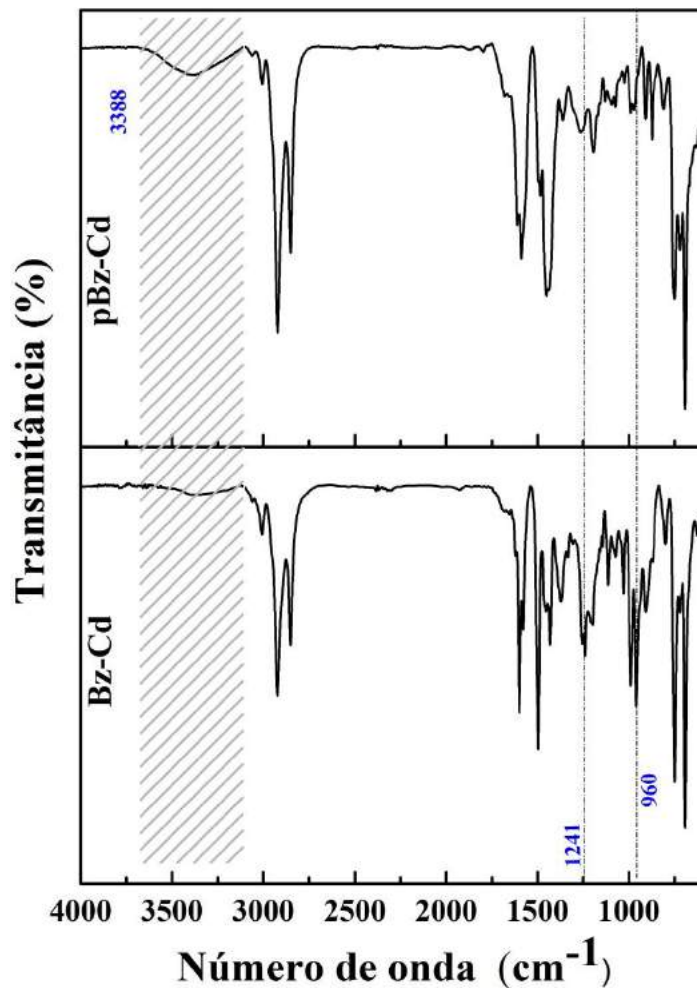
Figura 31 - Mecanismo proposto para catálise da **Bz-Cd**

Fonte: Lu et al (2014).

O produto de polimerização da **Bz-Cd** com uma nova rampa de aquecimento gerou **pBz-Cd** que foi analisado por **FT-IR** (Figura 32). Nota-se o desaparecimento das bandas características do anel de oxazina, como o estiramento assimétrico de oxazina ( $\text{Ar-O-CH}_2$ ) em  $1241\text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  relativo à vibração fora do plano do anel de oxazina. Além da deslocalização da banda em  $1496\text{ cm}^{-1}$  para  $1486\text{ cm}^{-1}$ , característico do anel aromático trissubstituído, próprio de estrutura fenóxi, passando para um anel tetrasubstituído com estrutura fenólica, também comprovada com o aparecimento da banda em  $3388\text{ cm}^{-1}$ , característico o

estiramento da ligação (O-H). O aparecimento de uma banda em  $1682\text{ cm}^{-1}$  (C=O) infere-se que também houve processo de oxidação, porém menos intenso, quando se sintetizou a **pBz-Cd/170** e **pBz-Cd/240**. Além do fato de haver apenas um tipo de banda de carbonila, diferente da **pbz-Cd/240** que apresentou dois tipos de carbonila  $1710$  e  $1680\text{ cm}^{-1}$ . A presença do sinal em  $3008\text{ cm}^{-1}$ , próprio de =C-H indica que não houve processo oxidativo intenso na região de insaturações, diferente da **pBz-Cd/240**.

Figura 32 - FT-IR de **Bz-Cd** e **pBz-Cd**

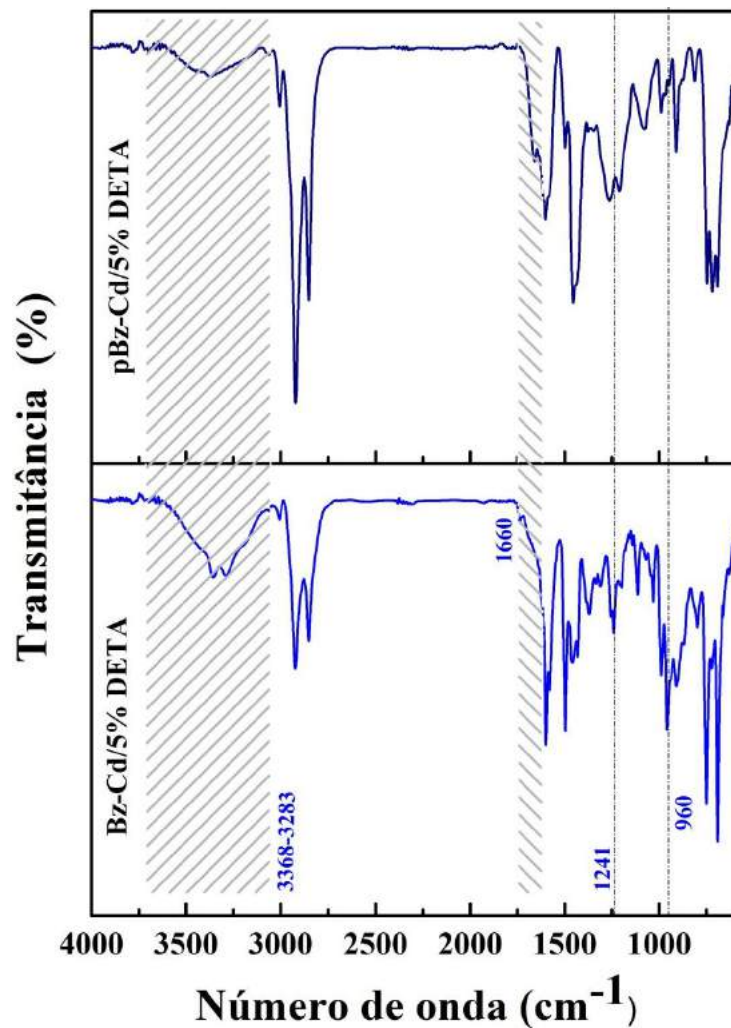


Fonte: Próprio autor.

A **Figura 33** mostra o espectro de FT-IR de **Bz-Cd/5% DETA** e **pBz-Cd/5% DETA**. Observou-se a presença das bandas características tanto de **Bz-Cd** como do **DETA**. O estiramento vibracional assimétrico e simétrico da ligação N-H pode ser observado em 3368

$\text{cm}^{-1}$  e  $3283 \text{ cm}^{-1}$ . O desaparecimento das bandas características da presença do anel de oxazina comprovou a eficiência do processo de polimerização. O processo de oxidação também foi comprovado com o aparecimento da banda em  $1660 \text{ cm}^{-1}$ , que não foi encontrado sem o uso de catalisador. O aparecimento desse tipo de carbonila não foi encontrada nas **pBz-Cd/170** e **pBz-Cd/240**, provavelmente é decorrente da formação de um composto que há carbonila conjugada.

Figura 33 - FT-IR de **Bz-Cd/5% DETA** e **pBz-Cd/5% DETA**



Fonte: Próprio autor.

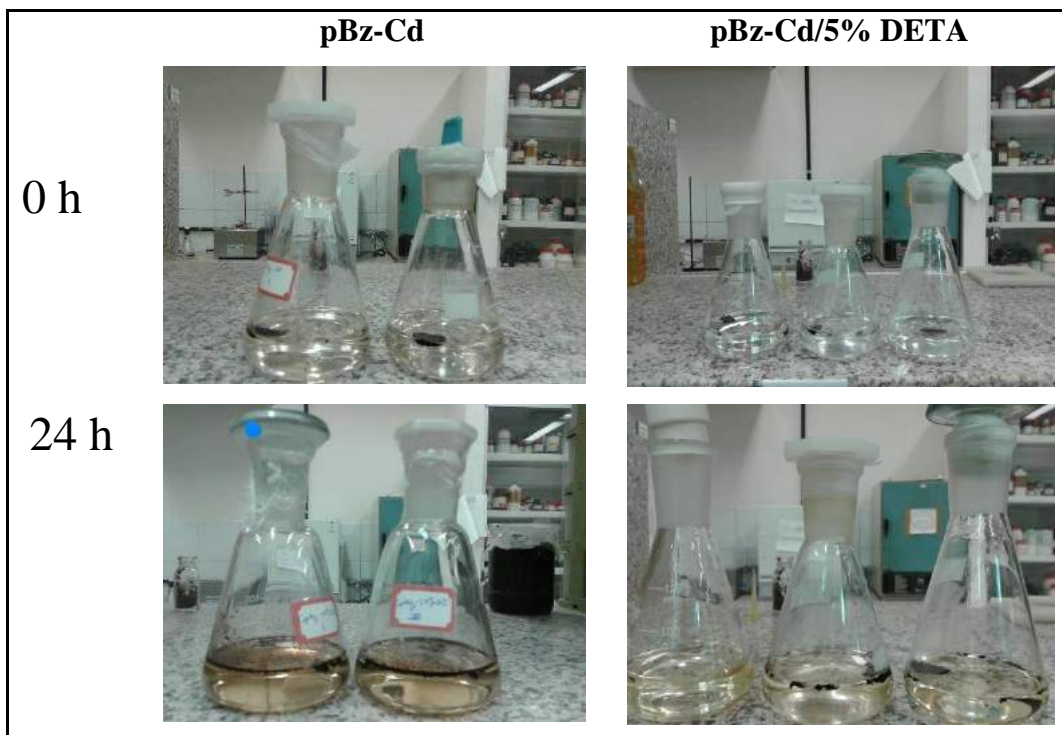
#### 4.11 Estudo de reticulação e propriedades mecânicas

#### 4.11 Estudo de reticulação e propriedades mecânicas

O grau de reticulação obtido pelo intumescimento das amostras de **pBz-Cd**, **pBz-Cd/5% DETA**, **CpBz/5% B5** e **CpBz/10% B5** (Figura 34) mostra que a quantidade de amostra dissolvida em  $\text{CHCl}_3$  revelou ser baixa, 5,8% inferindo-se que o processo de polimerização usando **DETA** também aumentou de forma significativa o grau de reticulação do polímero (Tabela 12). O alto teor de material reticulado, maior que 94,2% ( $\pm 0,94$ ) se deve ao fato do **DETA** agir tanto como catalisador quanto agente reticulante. Ao longo do processo de cura, comprovado via **FT-IR** as bandas de estiramento assimétrico e simétrico (N-H) desaparecem, devido ao **DETA** também agir como agente reticulante.

O novo polímero oriundo da nova rampa de aquecimento apresentou grau de reticulação satisfatória, sendo superior a rampa utilizando elevadas temperaturas, provavelmente a menor degradação comprovada por **FT-IR**. Os compósitos apresentaram grau de reticulação similar ao polímero com **DETA**.

Figura 34 - Intumescimento da **pBz-Cd** e **pBz-Cd/5% DETA**



Fonte: Próprio autor.

Tabela 12 - Grau de reticulação de **pBz-Cd**, **pBz-Cd/5% DETA**, **CpBz/5% B5**, **CpBz/10% B5**

| Material       | Gr (%)                |
|----------------|-----------------------|
| pBz-Cd         | 89.15% ( $\pm 0,77$ ) |
| pBz-Cd/5% DETA | 94,2% ( $\pm 0,94$ )  |
| CpBz/5% B5     | 94.15% ( $\pm 0,84$ ) |
| CpBz/10% B5    | 94,3 % ( $\pm 0,85$ ) |

Fonte: Próprio autor.

#### 4.12 Propriedades mecânicas do polímero e biocompósitos

O módulo de armazenamento ( $E'$ ) e fator de perda ( $\tan \delta$ ) para polibenxoxazina e polibenxoxazina catalisada com **DETA**, biocompósito com 5% de bambu e compósito com 10% de bambu podem ser observados na **Figura 35**. A 30 °C o  $E'$  para a **pBz-Cd**, **pBz-Cd/DETA**, **CpBz/5% B5** e **CpBz/10% B5** foram 539, 618, 660 e 805 MPa, respectivamente, implica em uma maior rigidez para o compósito com 10 % de bambu. Já o módulo de armazenamento no patamar borrachoso, 18,4; 19; 41; 49 MPa indica um maior grau de reticulação para o compósito com 10% de bambu.

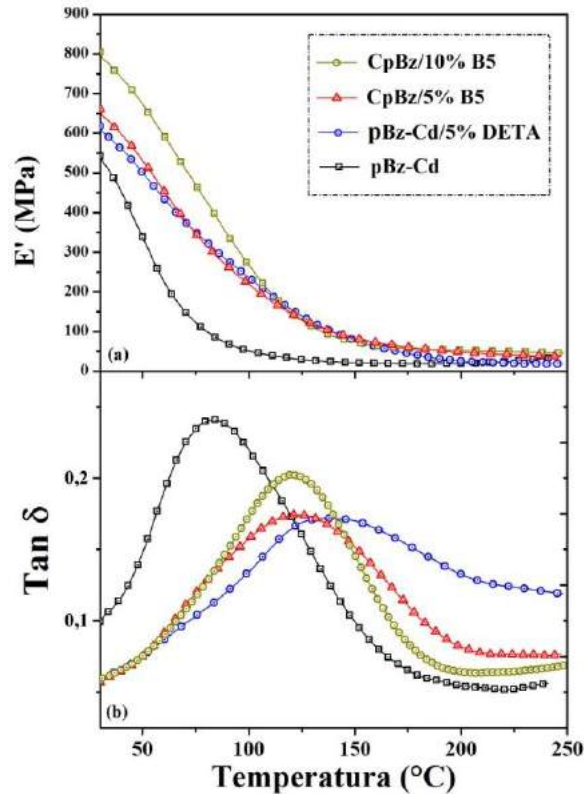
Como pode ser observado na **Figura 35b**, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de **pBz-Cd**, **pBz-Cd/5% DETA**, **CpBz/5% B5** e **CpBz/10% B5** foram 84, 138, 123, 121 °C, revela que a inserção do **DETA** promoveu um aumento da temperatura de transição vítrea, porém para os biocompósitos houve uma diminuição (**Tabela 13**).

De acordo com a teoria elástica é possível calcular o grau de reticulação a partir da equação 3, desenvolvida por Nielsen and Landel. Observou-se uma maior densidade de reticulação para **CpBz/10% B5** ( $4,14 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ ) fato esse que corrobora com a análise de intumescimento.

$$\text{Log}(E' \epsilon/3) : 7 + 293\rho x \quad (3)$$



Figura 35 -  $E'$  e  $\tan \delta$  de **pBz-Cd**, **pBz-Cd/5% DETA**, **CpBz/5% B5** e **CpBz/10% B5**



Fonte: Próprio autor.

Tabela 13 - Características da **pBz-Cd**, **pBz-Cd/5% DETA**, **CpBz/5% B5**, **CpBz/10% B5**

| Polímero ou biocompósito | Tg (°C) | $\rho_x \times (10^{-3})$ |
|--------------------------|---------|---------------------------|
| <b>pBz-Cd</b>            | 84      | 2,73                      |
| <b>pBz-Cd/5% DETA</b>    | 138     | 2,77                      |
| <b>CpBz/5% B5</b>        | 123     | 3,89                      |
| <b>CpBz/10% B5</b>       | 121     | 4,14                      |

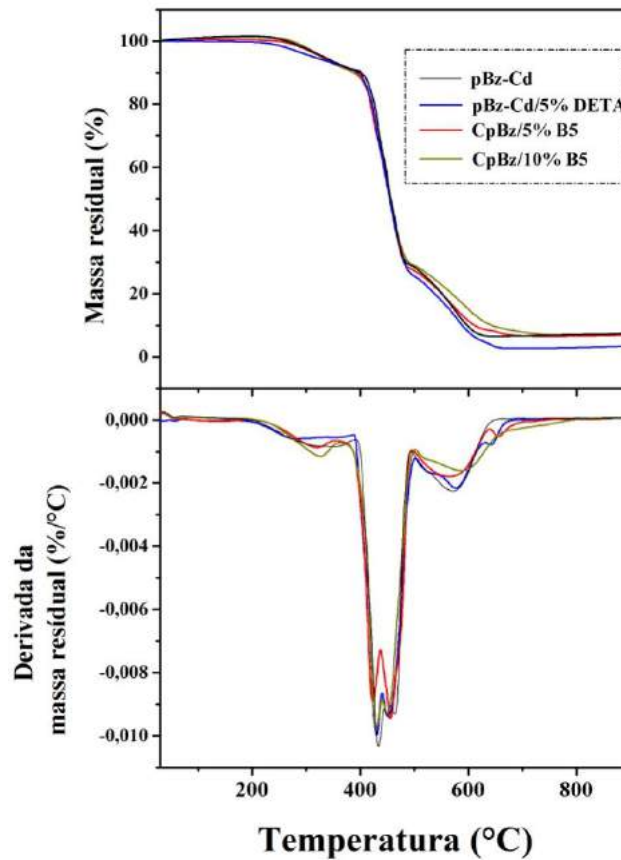
Fonte: Próprio autor.

#### 4.13 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica das **pBz-Cd**, **pBz-Cd/5% DETA**, **pBz-Cd/5%B5**, **pBz-Cd/5%B5** é demonstrado nas curvas de DTG a seguir (Figura 36). Os estágios de perda de massa apresentam certa similaridade, todas as amostras apresentam três eventos de perda de massa. As curvas de DTG mostraram que **pBz-Cd**, **pBz-Cd/5% DETA**, **pBz-Cd/5%B5**, **pBz-Cd/5%B5** apresentaram estabilidade térmica até 265, 265, 272 e 282 °C, respectivamente.

te. A adição do **DETA** a **Bz-Cd** não afetou de forma significativa a estabilidade térmica do material final, em que a **pBz-Cd/5% DETA** apresenta uma perda de massa de 7,6% no primeiro evento, menor que **pBz-Cd**, **pBz-Cd/5%B5** e **pBz-Cd/10%B5**. Os biocompósitos apresentam uma perda de massa maior no primeiro evento, provavelmente decorrente da presença da fibra. O segundo evento é atribuído em grande parte a degradação da matriz de polibenzoxazina. As perdas de massa podem ser observadas na **Tabela 14**.

Figura 36 - TGA e DTG das **pBz-Cd**, **pBz-Cd/5% DETA**, **pBz-Cd/5%B5**, **pBz-Cd/5%B5**



Fonte: Próprio autor.

Tabela 14 - Perdas de massa das **pBz-Cd**, **pbz-Cd/5% deta**, **pBz-Cd/5%B5**, **pBz-Cd/5%B5**.

| Amostra        | 1° evento      |                |                  |      | 2° evento      |                |                  |       | 3° evento      |                |                  |      | CC (%) |
|----------------|----------------|----------------|------------------|------|----------------|----------------|------------------|-------|----------------|----------------|------------------|------|--------|
|                | T <sub>e</sub> | T <sub>o</sub> | T <sub>máx</sub> | Δm   | T <sub>e</sub> | T <sub>o</sub> | T <sub>máx</sub> | Δm    | T <sub>e</sub> | T <sub>o</sub> | T <sub>máx</sub> | Δm   |        |
| pBz-Cd         | 265            | 307            | 281              | 10,3 | 424            | 455            | 433              | 60,7  | 534            | 608            | 558              | 22,6 | 6,4    |
| pbz-Cd/5% deta | 265            | 330            | 272              | 7,6  | 427            | 462            | 453              | 66,23 | 512            | 592            | 577              | 21,4 | 4,8    |
| pbz-Cd/5%B5    | 272            | 322            | 319              | 12,8 | 410            | 457            | 444              | 58,9  | 523            | 602            | 564              | 23   | 5,3    |
| pbz-Cd/10%B5   | 282            | 330            | 324              | 10,6 | 433            | 464            | 507              | 59,9  | 520            | 609            | 589              | 22,6 | 6,9    |

Fonte: Próprio autor.

## 5 CONCLUSÃO

A produção de um biocompósito a partir de uma benzoxazina oriunda do cardanol, anilina e paraformaldeído usando o **DETA** como catalisador foi concluído com êxito, não apresentando falhas estruturais.

As técnicas de **MEV** e **FT-IR** revelaram que o processo de mercerização utilizando solução de NaOH, proporciona a remoção efetiva de ceras e graxas no bambu natural a técnica de **DRX** comprovou que o tratamento alcalino com 5% de NaOH foi ideal para o aumento do índice de cristalinidade, além de não alterar a estabilidade térmica do bambu mercerizado confirmado por **TGA**, então escolheu-se essa concentração para a produção do compósito.

O processo de síntese da benzoxazina a partir do cardanol mostrou ser eficaz, com ótimo rendimento 80% comprovado a sua estrutura pelas técnicas de **RMN-<sup>1</sup>H** e **<sup>13</sup>C** e **FT-IR** e com  $T_{\text{onset}}$  de polimerização em 227 °C e início de degradação em 201 °C. Porém a síntese do biocompósito utilizando as fibras de bambu como reforço mostrou ser extremamente difícil devido a intensas temperaturas que devem ser fornecidas para que houvesse um incremento no grau de reticulação do material final. Havendo a formação de um material com muitas imperfeições.

O uso de uma nova metodologia de rampa de aquecimento e utilizando um catalisador (**DETA**) em uma concentração de 5% promoveu uma diminuição do onset de polimerização para 180 °C, também promovendo um processo de reticulação mais acentuado aumentando assim ao grau de reticulação para (94,2%), comprovado pelo intumescimento do biocompósito e densidade de reticulação de  $2,77 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ , sem que o uso de altas temperaturas.

A síntese do biocompósito utilizando a benzoxazina oriunda de cardanol como matriz e bambu como reforço na concentração de 10% de fibras de bambu, mostrou ser ideal uma vez que o  $E'$  de 805 MPa confirmando sua maior rigidez na temperatura de 30 °C, além de apresentar uma elevada  $T_g$  (121 °C) e grau de reticulação de 94,3 % ( $\pm 0,85$ ).

## REFERÊNCIAS

- AGAG, T.; AN, S. Y.; ISHIDA, H. 1,3-Bis(Benzoxazine) From Cashew Nut Shell Oil and Diaminodiphenyl Methane and Its Composites With Wood Flour. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 4, p. 2710–2714, 2013.
- American Society for testing and Materials **ASTM D5026 Standard Test Method for Determination of Gel content and swell ration of crosslinked athylene plastics**, 2006. (CD-ROM).
- AMBROŽIČ, R.; ŠEBENIK, U.; KRAJNC, M. Synthesis, curing kinetics, thermal and mechanical behavior of novel cardanol-based benzoxazines. **Polymer**, v. 76, p. 203–212, 2015.
- ANDRADE, T. D. J. A. D. S.; ARAÚJO, B. Q.; CITÓ, A. M. D. G. L.; DA SILVA, J.; SAFFI, J.; RICHTER, M. F.; FERRAZ, A. D. B. F. Antioxidant properties and chemical composition of technical Cashew Nut Shell Liquid (tCNSL). **Food Chemistry**, v. 126, n. 3, p. 1044–1048, 2011.
- BALAT, M.; BALAT, H.; ÖZ, C. Progress in bioethanol processing. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 5, p. 551–573, 2008.
- BARRETO, A. C. H.; ESMERALDO, M. A.; ROSA, D. S.; FECHINE, P. B.; MAZZETTO, S. E. Cardanol biocomposites reinforced with juta fiber: microstructure, biodegradability, and mechanical properties. **Polymers Composites**, 2010, 31, 1928–1937.
- BARRETO, A. C. H.; ROSA, D. S.; FECHINE, P. B. A.; MAZZETTO, S. E. Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 5, p. 492–500, 2011.
- CALÒ, E.; MAFFEZZOLI, A.; MELE, G.; MARTINA, F.; MAZZETTO, S. E.; TARZIA, A.; STIFANI, C. Synthesis of a novel cardanol-based benzoxazine monomer and environmentally sustainable production of polymers and bio-composites. **Green Chemistry**, v. 9, n. 7, p. 754, 2007.
- CHEN, J.; GUAN, Y.; WANG, K.; ZHANG, X.; XU, F.; SUN, R. Combined effects of raw materials and solvent systems on the preparation and properties of regenerated cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 128, p. 147–153, 2015.
- CHIOU, K.; ISHIDA, H. Benzoxazine Based High Performance Materials. **Current Organic Chemistry**, v. 17, p. 913–925, 2013.
- DOS SANTOS, R. C.; AMORIM, A. D. G. N.; THOMASI, S. S.; FIGUEIREDO, F. C.; CARNEIRO, C. S.; DA SILVA, P. R. P.; DE VASCONCELOS NETO, W. R.; FERREIRA, A. G.; DOS SANTOS JUNIOR, J. R.; LEITE, J. R. D. S. D. A. Development of an electrolytic method to obtain antioxidant for biodiesel from cashew nut shell liquid. **Fuel**, v. 144, p. 415–422, 2015.
- ESMERALDO, M. A.; GOMES, A. C.; FREITAS, J. E. B.; FECHINE, P. B. A.; SOMBRA,

A. S. B.; CORRADINI, E.; MELE, G.; MAFFEZZOLI, A.; MAZZETTO, S. E. Dwarf-Green Coconut Fibers: a Versatile Natural Renewable Raw Bioresource. Treatment, Morphology, and Physicochemical Properties. **BioResources**, v. 5, n. 4, p. 2478–2501, 2010.

FILGUEIRAS, T. S.; GONÇALVES, A. P. S. A Checklist of the Basal Grasses and Bamboos in Brazil (POACEAE). **Bamboo Science and Culture**, v. 18, n. 1, p. 7–18, 2004.

FONTANA, A.; GUERNELLI, S.; ZACCHERONI, N.; ZAPPACOSTA, R.; GENOVESE, D.; DE CRESCENTINI, L.; RIELA, S. Micellization properties of cardanol as a renewable co-surfactant. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 13, n. 35, p. 9214–9222, 2015.

GEORGE, G.; TOMLAL JOSE, E.; JAYANARAYANAN, K.; NAGARAJAN, E. R.; SKRIFVARS, M.; JOSEPH, K. Novel bio-commingled composites based on jute/polypropylene yarns: Effect of chemical treatments on the mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 1, p. 219–230, 2012.

HABIBI, Y.; EL-ZAWAWY, W. K.; IBRAHIM, M. M.; DUFRESNE, A. SCIENCE AND Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1877–1885, 2008.

HUANG, R.; CARSON, S. O.; SILVA, J.; AGAG, T.; ISHIDA, H.; MAIA, J. M. Interplay between rheological and structural evolution of benzoxazine resins during polymerization. **Polymer**, v. 54, n. 7, p. 1880–1886, 2013.

ISHIDA, H.; AGAG, T. **Handbook of benzoxazine Resins**. [s.1] Elsevier, 2011.

COSTA JÚNIOR, A. E. C.; BARRETO, A. C. H.; ROSA, D. S.; MAIA, F. J. N.; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E. Thermal and mechanical properties of biocomposites based on a cashew nut shell liquid matrix reinforced with bamboo fibers. **Journal of Composite Materials**, p. 1-13, 2014.

KAWAUCHI, T.; MURAI, Y.; HASHIMOTO, K.; ITO, M.; SAKAJIRI, K.; TAKEICHI, T. Synthesis and polymerization behavior of novel liquid-crystalline benzoxazines. **Polymer**, v. 52, n. 10, p. 2150–2156, 2011.

KOTZEBUE, L. R. V.; RIBEIRO, F. W. M.; SOMBRA, V. G.; FEITOSA, J. P. A.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Spectral and thermal studies on the synthesis and catalyzed oligomerization of novel cardanol-based benzoxazines. **Polymer**, v. 92, p. 189–200, 2016.

KUMAR, P. P.; PARAMASHIVAPPA, R.; VITHAYATHIL, P. J.; RAO, P. V. S.; RAO, a. S. Process for isolation of cardanol from technical cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut shell liquid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 16, p. 4705–4708, 2002.

PRADEEP, V. K.; KUSHWAHA, R. K. Impedance-spectroscopy analysis of oriented and mercerized bamboo fiber-reinforced epoxy composite. **Journal of Materials Science**, v. 46 p. 3445–3451, 2011.

LIU, C.; SHEN, D.; SEBASTIÁN, R. M.; MARQUET, J.; SCHÖNFELD, R. Mechanistic studies on ring-opening polymerization of benzoxazines: A mechanistically based catalyst design. **Macromolecules**, v. 44, n. 12, p. 4616–4622, 2011.

LIU, L.; WANG, Q.; XIA, Z.; YU, J.; CHENG, L. Mechanical modification of degummed jute fibre for high value textile end uses. **Industrial Crops and Products**, v. 31, n. 1, p. 43–47, 2010.

LIU, Y.; HAO, Z.; LV, S.; HUANG, J.; LIAO, C.; RUN, M. Structural effects of diamines on synthesis, polymerization, and properties of benzoxazines based on o-allylphenol. **Polymer**, v. 57, p. 29–38, 2015.

LIU, Y.; ZHANG, J.; LI, Z.; LUO, X.; JING, S.; RUN, M. A pair of benzoxazine isomers from o-allylphenol and 4,4'-diaminodiphenyl ether: Synthesis, polymerization behavior, and thermal properties. **Polymer**, v. 55, n. 7, p. 1688–1697, 2014.

LIU, Y.; ZHAO, S.; ZHANG, H.; WANG, M.; RUN, M. Synthesis, polymerization, and thermal properties of benzoxazine based on p-aminobenzonitrile. **Thermochimica Acta**, v. 549, p. 42–48, 2012.

LIU, Z.; MI, B.; JIANG, Z.; FEI, B.; CAI, Z.; LIU, X. Improved bulk density of bamboo pellets as biomass for energy production. **Renewable Energy**, v. 86, p. 1–7, 2016.

LU, T.; LIU, S.; JIANG, M.; XU, X.; WANG, Y.; WANG, Z.; GOU, J.; HUI, D.; ZHOU, Z. Effects of modifications of bamboo cellulose fibers on the improved mechanical properties of cellulose reinforced poly(lactic acid) composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 62, p. 191–197, 2014.

LUO, S. Y.; XIAO, B.; HU, Z. Q.; LIU, S. M.; GUAN, Y. W. Experimental study on oxygen-enriched combustion of biomass micro fuel. **Energy**, v. 34, n. 11, p. 1880–1884, 2009.

MA, L.; HE, H.; JIANG, C.; ZHOU, L.; LUO, Y.; JIA, D. Effect of Alkali Treatment on Structure and Mechanical Properties of Acrylonitrile–Butadiene–Styrene/Bamboo Fiber Composites. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 51, n. 11, p. 2232–2244, 2012.

MANALO, A. C.; WANI, E.; ZUKARNAIN, N. A.; KARUNASENA, W.; LAU, K. Effects of alkali treatment and elevated temperature on the mechanical properties of bamboo fibre–polyester composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 80, n. 0, p. 73–83, 2015.

MAZZETTO, S.E; LOMONACO, D; MELLE, G. Óleo Da Castanha De Caju: Oportunidades E Desafios No Contexto Do Desenvolvimento E Sustentabilidade Industrial. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 732–741, 2009.

OKUBO, K.; FUJII, T.; YAMAMOTO, Y. Development of bamboo-based polymer composites and their mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 377–383, 2004.

PRASAD, V.; VENKATACHALAM, G.; RATHI, A.; RAJAKUMAR, S. Finite Element Analysis of Jute Fibre Made Hybrid Polymer Matrix Composite. **Applied Mechanics and Materials**, v. 592-594, p. 363–367, 2014.

SANTI, T. Bambu para toda obra. **Revista o papel**. p. 22-34, april. 2015.

SCHULZE-KAYSERS, N.; FEUEREISEN, M. M.; SCHIEBER, a. Phenolic compounds in edible species of the Anacardiaceae family – a review. **RSC Advances.**, v. 5, n. 89, p. 73301–73314, 2015.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, a. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SEMERCI, E.; KISKAN, B.; YAGCI, Y. Thiol reactive polybenzoxazine precursors: A novel route to functional polymers by thiol-oxazine chemistry. **European Polymer Journal.**, v. 69, n. 0, p. 636–641, 2015.

SUKMAWAN, R.; TAKAGI, H.; NAKAGAITO, A. N. Strength evaluation of cross-ply green composite laminates reinforced by bamboo fiber. **Composites Part B: Engineering**, v. 84, p. 9–16, 2016.

SUN, J.; WEI, W.; XU, Y.; QU, J.; LIU, X.; ENDO, T. A curing system of benzoxazine with amine: reactivity, reaction mechanism and material properties. **RSC Advances.**, v. 5, n. 25, p.19048-19057, 2015.

SZCZEŚNIAK, L.; RACHOCKI, A.; TRITT-GOC, J. Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. **Cellulose**, v. 15, n. 3, p. 445–451, 2007.

TAPPI. **T 421 om-02. Moisture in pulp, paper and paper board.** 3 p., 2002 a

TAPPI. **T 211 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C.** 5 p., 2002 b.

TAPPI. **T 222 om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp.** 5 p., 2002 c.

TAPPI. **T 203 cm-99. Alpha, beta and gamma-cellulose in pulp.** 7 p., 2009.





