

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
ENGENHARIA AMBIENTAL  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**NÍCKOLAS ALEKSANDRAVICIUS DOS SANTOS**

**CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA VIA TGA DA RESINA  
BENZOAZINA**

**VOLTA REDONDA  
2017**

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
ENGENHARIA AMBIENTAL  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA VIA TGA DA RESINA  
BENZOAZINA**

Monografia apresentada ao curso de Engenharia Ambiental do UniFOA como requisito a obtenção do título de bacharel em Engenheiro Ambiental

Aluno:

Nickolas Aleksandravicius dos Santos

Orientadora:

Prof. Dr<sup>a</sup> Cirlene Fourquet Bandeira

Coorientador:

Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro

**VOLTA REDONDA**

**2017**



Fundação Oswaldo Aranha



Anexo 10  
FOLHA DE APROVAÇÃO

Curso: Engenharia Ambiental

Trabalho de Conclusão de Curso intitulado:

“CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA VIA TGA DE RESINA BENZOAZINA”

Elaborado por:

Acadêmico (s)

Matricula (s)

Nickolas Aleksandravicius dos Santos

201120455

Apresentado publicamente perante a Banca Avaliadora, como parte dos requisitos para conclusão do Curso de Engenharia Ambiental.

Aprovada em 09 de novembro de 2017

Banca Examinadora:

Professora Orientadora: Cirlene Fourquet Bandeira, Doutora / UniFOA

Professora Avaliadora: Ana Carolina Callegario Pereira, Pós-Doutora / UniFOA

Professor Avaliador: Bruno Chaboli Gambarato, Doutor / UniFOA

Campus Universitário Ocoai-Galom  
Sede Administrativa  
Av. Paulo Edson Almeida Soares, n. 1325 Três Poços  
27240-500 - Volta Redonda - RJ  
Tel: (24) 3340-8400

Campus Universitário João Pessoa Fagundes  
Rua 28, n. 619 Tangential  
27295-630 - Volta Redonda - RJ  
Tel: (24) 3348-1441

Campus Atterado  
Av. Lucas Evangelista, n. 862, Atterado  
27215-530 - Volta Redonda - RJ  
Tel: (24) 3338-2744 - 3338-2925

Campus Colina  
Rua Nossa Senhora das Graças, n. 273 Colina  
27253-010 - Volta Redonda - RJ  
Tel: (24) 3340-9435

Campus Universitário José Vinícius  
Shopping 16  
Rua 33-B, Esquina Rua 16, n. 39  
27260-130 - Volta Redonda - RJ  
Tel: (24) 3348-5991

Campus Universitário Leonardo Mello  
Rua Jaraguá, 1.084-Ribeiro  
27277-130 - Volta Redonda - RJ  
Tel: (24) 3334-1850

www.unifoa.edu.br

Primeiramente a Deus, pois sem ele não somos nada e de modo especial, a minha avó, Elizete Queiroz, a minha mãe Margarete, aos meus pais de consideração, Dadá e Enéas Barbosa e de forma gratificante e esplendorosamente a minha orientadora Cirlene Fourquet Bandeira que me apoiou nos momentos mais difíceis, aos meus irmãos Dilnei e Estevão e aos meus grandes amigos Pastor Luciano, Tiano e Giu, Scott Halley Edivic Soares e Vagno Tomé.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Deus de amor, ao verbo que se fez carne e ao consolador por esta rica oportunidade.

À minha orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Cirlene Fourquet Bandeira pelo incentivo, apoio em todos os momentos, paciência e atendimento nas horas críticas e ao coorientador Sérgio Montoro.

Aos meus pais de consideração Maria da Conceição (Dadá) e Enéas Barbosa pelo incentivo e esforço para que os meus sonhos se realizarem.

À minha mãe Margarete Queiroz que sempre se esforçou muito para que os filhos tivessem o de melhor.

À minha avó Elisete (Lili) por todo apoio moral e financeiro para o término desta faculdade.

Ao povo apostólico que mais do que amigos se tornou família.

Aos professores durante toda a faculdade que contribuíram para a minha formação.

Aos meus colegas de classe que durante a faculdade passamos por muitas lutas juntos, tanto os que ficaram como os que já se formaram e aos que vamos nos formar juntos.

Grato também a Empresa SGS que durante os dois anos de projeto que permaneci nesta empresa eu consegui recursos para terminar este curso de graduação e em especial ao gerente Fernando Mauricio.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	13
1.1	Problemática	14
1.2	Justificativa	14
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	15
2.1	Geral	15
2.2	Específico	15
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	16
3.1	Resina Benzoxazina	16
3.2	Análise Termogravimétrica ( TGA )	17
3.3	Cinética de Degradação	18
3.4	Método Ozawa – Wall – Flynn (O-W-F)	18
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	20
4.1	Materiais	20
4.2	Método	20
4.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	21
4.4	Cinética de Degradação	21
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	22
5.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	22
5.2	Cinética de Degradação	24
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	27
6.1	Sugestões de trabalhos futuros	27
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	28

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Tipos de resinas benzoxazinas.....	16
<b>Figura 2</b> - Mecanismo de síntese da resina benzoxazina.....	17
<b>Figura 3</b> - Curva de decomposição térmica de um material.....	18
<b>Figura 4</b> - Fluxograma de execução.....	21
<b>Figura 5</b> - Curvas de TGA da resina Benzoxazina em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 2, 5, 10, 15, 20°C.min <sup>-1</sup> . ....	22
<b>Figura 6</b> - Curvas isoconvencionais obtidas pelo método O-W-F para a resina benzoxazina UN1866.....	25
<b>Figura 7</b> - Energia de ativação obtida para as taxas de conversão de 3%; 4%; 5%; 7%; 8%.....	25
<b>Figura 8</b> - Tempo de meia vida em função da temperatura da resina Benzoxazina.....	26

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Tipos de resinas benzoxazina Características térmicas da resina Benzoxazina com taxas de aquecimento de 2, 5, 10, 15, 20°C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio.....23
- Tabela 2** - Valores de onset obtidos a partir das curvas de TGA de resinas Benzoxazina UN1866 a comparadas com outras resinas do mesmo tipo (Epsilon e P-DDM) e com a resina epóxi F584TM e a resina fenólica Feno D26-GPB.....24

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1</b> - Equação final de O-W-F.....	19
<b>Equação 2</b> - Equação para se obter o tempo de vida do material .....	19

## LISTA DE SIGLAS

cm - centímetro

g - grama

O-W-F- Ozawa Wall Flynn

TGA - Termogravimétrica

$T_i$  - Temperatura inicial

$T_f$  - Temperatura final

UniFOA - Universidade Fundação Oswaldo Aranha.

## RESUMO

Novos materiais para utilização em engenharia, desenvolvidos no decorrer da última década, possibilitaram importantes e variados avanços tecnológicos em nossa sociedade. Sua aplicabilidade engloba vários setores, especialmente o aeroespacial, o esportivo e o automotivo por sua versatilidade em termo de composição e a possibilidade de construção de peças com designs dos mais variados visando atender às diversas necessidades do mercado. Dentro deste contexto, novas resinas vêm ganhando espaço, especialmente, a resina denominada Benzoxazina UN1866 que vem se destacando como potenciais substitutas das resinas fenólicas e epóxi. Apesar de sua importância, pouco se tem estudado sobre a degradabilidade desta resina, na forma pura ou em associação para formar compósitos, bem como a sua disposição em aterros sanitários. De encontro a esta necessidade, o TGA (análise termogravimétrica) vem sendo utilizada como uma ferramenta poderosa, juntamente com a cinética de degradação segundo o modelo de OZAWA-WALL-FLYNN, para avaliar a degradabilidade dos materiais poliméricos quando expostos a temperatura. Sendo, este tópico, o objetivo do trabalho. Os resultados encontrados, entretanto, demonstram que apesar das curvas obtidas com as análises de TGA se apresentaram coerentes entre si, permitindo que as mesmas fossem utilizadas para o estudo de cinética de decomposição pelo método O-W-F, os dados obtidos na curva de temperatura versus tempo de vida da resina estudada não são coerentes, o que demonstra que o modelo matemático utilizado não é adequado para avaliar esta resina.

**Palavras-chave:** Resina Benzoxazina UN1866, OZAWA-WALL-FLYNN, termogravimetria, Cinética, Degradação.

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais de engenharia ditos não convencionais são novos materiais desenvolvidos no decorrer das últimas décadas e vêm possibilitando importantes e variados avanços tecnológicos em nossa sociedade. Estes novos materiais disponíveis para o uso, especialmente no campo da engenharia vêm crescendo para atender às diversas necessidades do mercado (BANDEIRA, 2015).

Dentro deste contexto, novas resinas vêm ganhando espaço, especialmente em aplicações aeronáuticas, dentre estas se destaca a utilização de uma resina denominada Benzoxazina que vem sendo usada como potencial substituta das resinas fenólicas e epóxi (PEREIRA, 2011).

Estes novos materiais usados puros ou em associação na forma de materiais compósitos, seja pela combinação de matrizes poliméricas termoplásticas ou termorrígidas com o reforço de fibras naturais ou sintéticas, vêm ganhando espaço devido a seu alto desempenho associado à sua baixa massa específica ( $0,9$  a  $1,5$   $\text{g.cm}^{-3}$ ) fazendo com que haja redução de peso da peça final, aumento do desempenho e uma redução de custos sensível. Dentro desse escopo, os compósitos poliméricos reforçados por fibra naturais têm ganhado um mercado considerável com sua utilização ampliada, especialmente no que se refere as políticas de meio ambiente quanto a utilização de matérias-primas de fontes renováveis e diminuição do descarte em lixões (BANDEIRA, 2015; FARIA, MOREIRA, 2016).

Devido às exigências crescentes do mercado, somado ao que foi exposto anteriormente faz-se necessário uma melhora nas técnicas de avaliação das propriedades de degradabilidade destes compósitos com maior eficiência e rapidez. Uma das formas de avaliação é a cinética de decomposição, especialmente pelo método Ozawa – Wall – Flynn (O-W-F) que estuda as velocidades com que o material se degrada em função da temperatura dando subsídios para a extrapolação do tempo necessário para estes materiais se decomporem nos aterros sanitários em função da temperatura (BANDEIRA, 2015; UNTEM, 2015).

## **1.1 Problemática**

Pouco se tem explorado desta resina, na forma pura ou em associação para formar compósitos com fibras naturais. Nenhum estudo de degradabilidade em função da temperatura e tempo, deste material, bem como a sua disposição em aterros sanitários é conhecido, sendo este um ponto central deste trabalho (FARIA; MOREIRA, 2016).

Dentre as diversas técnicas utilizadas para obtenção do tempo de degradação, o TGA (análise termogravimétrica), vem sendo utilizada como uma ferramenta poderosa, juntamente com a cinética, para avaliar a degradabilidade dos materiais poliméricos quando expostos a temperatura (FARIA; MOREIRA, 2016).

Esta técnica mostra a variação de massa em função da temperatura, em forma de gráficos, de forma precisa e rápida. No tocante à cinética, foi escolhida a cinética de degradação que foi calculada segundo o modelo de OZAWA-WALL-FLYNN que trata das transformações de estado que variam com o tempo, permitindo obter o tempo de degradação da resina e com isto, estudar o tempo necessário para a degradação deste material quando descartado (BANDEIRA, 2015).

## **1.2 Justificativa**

Dentro do que foi exposto, este trabalho tem como principal benefício dar subsídios para o domínio das técnicas de cinética para fins de monitoramento, através do estudo da degradabilidade dos materiais poliméricos, quando expostos a temperatura. Além disto, este projeto se apresenta como uma fonte importante de conhecimento que serve como base para avaliação do tempo, modo de descarte e durabilidade de dejetos em aterros sanitários, tendo especial relevância no tocante a redução de resíduos em aterros sanitários.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Geral**

O presente estudo teve por objetivo geral obter o tempo de degradação da resina Benzoxazina UN1866 e com isto, estudar o tempo necessário para a degradação deste material quando descartado.

### **2.2 Específico**

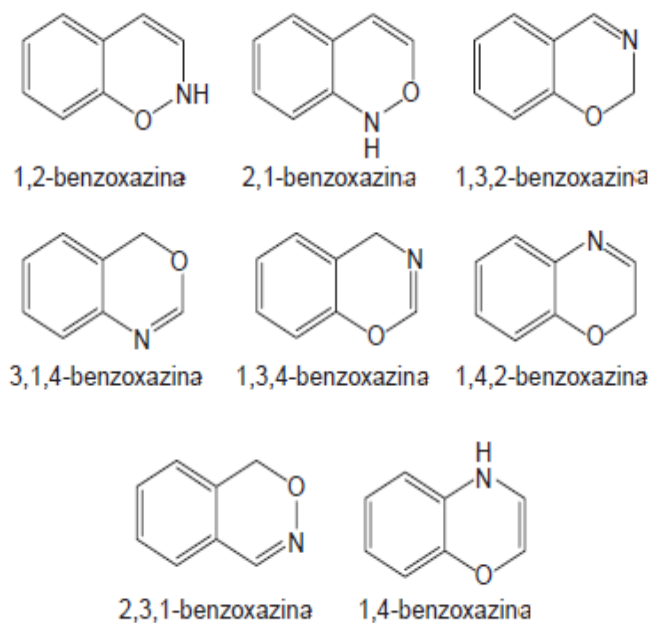
- Avaliar o tempo de degradação da resina Benzoxazina UN1866;
- Comparar os resultados com o de suas predecessoras, as resinas epóxi e fenólica;
- Avaliar a relevância dos tempos de degradabilidade em aterros sanitários;
- Servir de base para estudos posteriores de degradabilidade desta resina com reforços de fibra.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Resina Benzoxazina

As resinas benzoxazinas, foram sintetizadas pela primeira vez, por Holly e Cope, em 1944. Elas se caracterizam por apresentarem um anel de oxazina, ou seja, um anel heterocíclico, hexatômico com um átomo de oxigênio e um átomo de nitrogênio em sua composição (Figura 1). Este anel de oxazina está ligado a um anel benzênico com grupos funcionais reativos (BANDEIRA, 2015).

**Figura 1** – Tipos de resinas benzoxazinas.



Fonte: (BANDEIRA,2015).

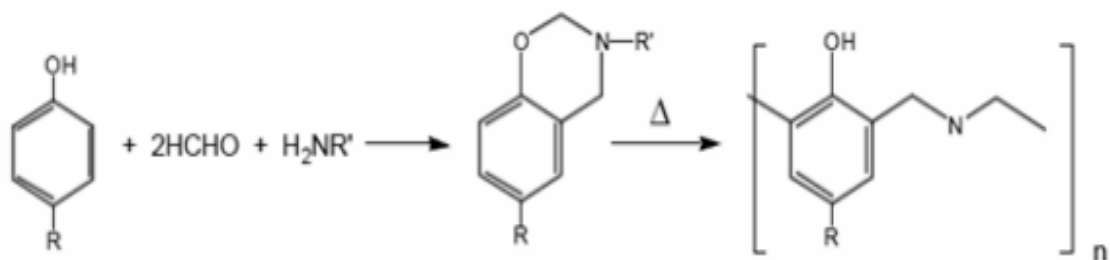
Sua primeira utilização foi como material de combate ao câncer, entretanto, devido as necessidades de novos polímeros que possuam propriedades mecânicas e térmicas elevadas, somados a um custo baixo, esta resina, vem sendo estudada nas mais diversas aplicações nos setores aeroespacial, esportivo, automotivo, entre outros (ISHIDA, AGAG, 2011; PEREIRA, 2011).

Estas resinas superam as propriedades térmicas e mecânicas das resinas epóxi e fazem parte de uma nova classe de resinas fenólicas, apresentando

excelentes propriedades como retardante de chama, alta resistência à temperatura, boa estabilidade dimensional, propriedades elétricas consideradas boas, elevada temperatura de transição vítrea, baixa absorção de umidade e que produz elevado teor de carbono fixo e alto módulo de elasticidade, quando comparada às resinas tradicionais, além de poderem ser armazenadas em temperatura ambiente e de sua grande flexibilidade de design molecular (BANDEIRA, 2015).

As resinas Benzoxazina podem ser obtidas com o auxílio de calor ou de adição de catalisador apropriado, fazendo com que, durante a cura do monômero, ocorra a plena abertura do anel heterocíclico de oxazina por polimerização catiônica, através do cátion denominado imínio (imina protonada) ou de um poliéter intermediário que se rearranja na cadeia principal, formando a benzoxazina (Figura 2) (UNTEM, 2015).

**Figura 2** - Mecanismo de síntese da resina benzoxazina.



Fonte: (SHEN et al., 1999; WANG, 2002).

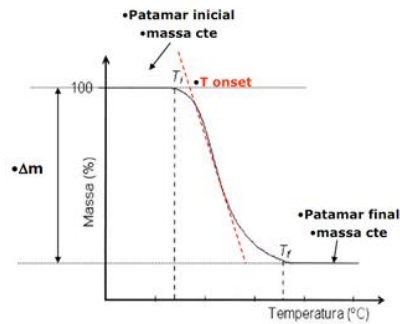
### 3.2 Análise Termogravimétrica ( TGA )

Esta técnica mede a mudança da massa em função da temperatura ou tempo, quando a amostra está submetida à uma programação controlada de temperatura (BANDEIRA,2015), sendo possível, realizar, a partir de suas curvas, estudos da cinética de degradação de uma amostra ou material (ESPÍNDOLA, VIEIRA, 2016).

A norma regulamentadora para análise deste tipo de teste é a ASTM E 2550, que determina que a Ti é a Temperatura inicial, ou seja, é a menor temperatura que detecta o início da variação de massa para um determinado conjunto de condições experimentais, a Tf é a Temperatura final (menor temperatura indicando que o

processo de variação de massa foi concluído) e a variação de massa de um evento que se deseja dimensionar (Figura 3) (BANDEIRA, 2015).

**Figura 3** - Curva de decomposição térmica de um material.



Fonte: (BANDEIRA, 2015).

### 3.3 Cinética de Degradação

A Cinética é a ciência que estuda a velocidade das reações químicas e os fatores que a influenciam. No caso da cinética de degradação, em particular, foram estudadas as velocidades com que o material se degrada em função da temperatura (UNTEM, 2015).

A compreensão cinética da degradação em função da temperatura, via TGA, fornece dados significantes para a ascensão do entendimento sobre qual o tempo de vida útil de determinada amostra ou material polimérico sob determinados aspectos e condições que vem a se desenvolver. Além disto, dá subsídios para o estudo das modificações estruturais que ocorrem no polímero durante o processo de termodegradação. Neste estudo, parâmetros cinéticos importantes tais como a energia de ativação foram obtidos das curvas. Consequente, da ótica da cinética, a degradação em função da temperatura é de certa forma um dos mais complexos encontrados em tal processo de decomposição térmica (RIBEIRO, 2011).

### 3.4 Método Ozawa – Wall – Flynn (O-W-F)

Este método, não-isotérmico, é um dos mais utilizados para determinação de cinética de decomposição de polímeros pois permite a determinação da energia de

ativação por meio de dados obtidos em curvas de TGA com diferentes taxas de aquecimento, sem nenhum prévio conhecimento da fração de conversão de massa e/ou do fator de frequência (RIBEIRO, 2011; UNTEM, 2015).

Para isso foi utiliza-se a seguinte equação (Equação 1):

**Equação 1** – Equação final de O-W-F

$$\ln(\beta) = \ln \frac{AE_a}{f(\alpha)R} - 2,315 - \frac{0,4567E_a}{RT} \quad (1)$$

Fonte: (RIBEIRO, 2011).

Onde:  $\beta$  é a taxa de aquecimento para condições não isotérmicas, A é o fator pré-exponencial em  $\text{min}^{-1}$ , considerando a reação como sendo de ordem 1,  $E_a$  corresponde a Energia de Ativação, R a constante universal dos gases,  $f(\alpha)$  é a fração mássica não reagida e T a temperatura absoluta em Kelvin.

A partir da inclinação da reta do gráfico  $\ln(\beta) \times 1000/T$  pode-se obter a energia de ativação, ou seja,  $0,4567E_a/R$ . Esta energia de ativação, entretanto, é independente da temperatura de decomposição. A partir desta informação, determina-se o tempo de meia vida usando-se uma taxa de conversão fixa, em relação a uma dada temperatura (Equação 2) (ASTM-E1641,2016; ASTM-E1877, 2015; RIBEIRO, 2011).

**Equação 2** – Equação para se obter o tempo de vida do material

$$\log(t_f) = \frac{E_a}{2,303 * R * T_f} + \log\left(\frac{E_a}{R * \beta}\right) - a \quad (2)$$

Fonte: (RIBEIRO, 2011).

Onde:  $t_f$  é o tempo de vida do material,  $T_f$  é a temperatura para a qual o tempo de vida está sendo caracterizado,  $\beta$  é a taxa de aquecimento mais próxima da taxa central de aquecimento, a é um valor tabelado dependente da energia de ativação ( $E_a$ ) e da temperatura ( $T_f$ ) (ASTM-E1641,2016; ASTM-E1877, 2015; RIBEIRO, 2011).

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

Este estudo foi desenvolvido de forma a aprimorar a metodologia de pesquisa e torna-la mais clara e objetiva quanto a abordagem que pode ser considerada quantitativa, apresentando as energias de ativação e o tempo de duração do composto exposto na forma gráfica. O objetivo foi explicativo em comparação com as resinas predecessoras da resina benzoxazina (resinas epóxi e fenólica) e o procedimento técnico foi feito levando-se em conta a variável temperatura e a cinética de degradação do composto.

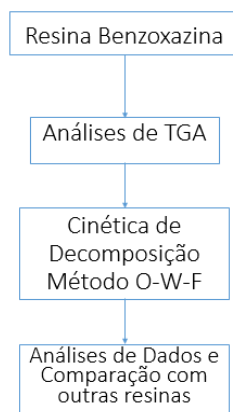
### **4.1 Materiais**

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foi utilizada resina Benzoxazina UN1866 curada em estufa a 80°C, por um período de quatro dias nos laboratórios do UniFOA, cedida gentilmente pela aluna Ariana Costa que desenvolve um trabalho de Mestrado em Materiais no UNIFOA, localizada em Três Poços- Volta Redonda – RJ.

### **4.2 Método**

O presente item tem como objetivo apresentar toda a metodologia experimental envolvida neste trabalho. Sendo, as atividades, executadas em quatro etapas de acordo com o fluxograma (Figura 4). Estas etapas são:

- (1) recebimento, acondicionamento da resina curada e preparação das amostras que foi pulverizada;
- (2) realização das corridas de TGA que serviram como base para as demais etapas;
- (3) preparação dos gráficos cinéticos pelo método O-W-F; e
- (4) avaliação dos resultados e comparação dos dados obtidos com os encontrados em literatura sobre cinética de degradação das resinas epóxi e fenólica.

**Figura 4 – Fluxograma de execução.**

Fonte: (AUTOR, 2017).

### 4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Utilizou-se para a realização das análises termogravimétricas um equipamento STA 6000 da PerkinElmer do Brasil, que está disponível do Laboratório de Materiais do UniFOA – campus Olezio Galotti em Volta Redonda.

As amostras utilizadas apresentavam uma massa de 10,3 mg e foram colocadas em cadinhos de alumina, sendo aquecidas de 30 a 900°C com atmosfera de nitrogênio ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). As taxas de aquecimento utilizadas neste trabalho foram: 2°C, 5°C, 10°C, 15°C e 20°C. A calibração, bem como os ajustes necessários foram realizados de acordo o manual do equipamento.

Os resultados foram analisados de acordo com a ASTM E 2550, obtendo-se a  $T_i$ , a variação de massa entre 30 °C e 700 °C e o resíduo a 850°C.

### 4.4 Cinética de Degradação

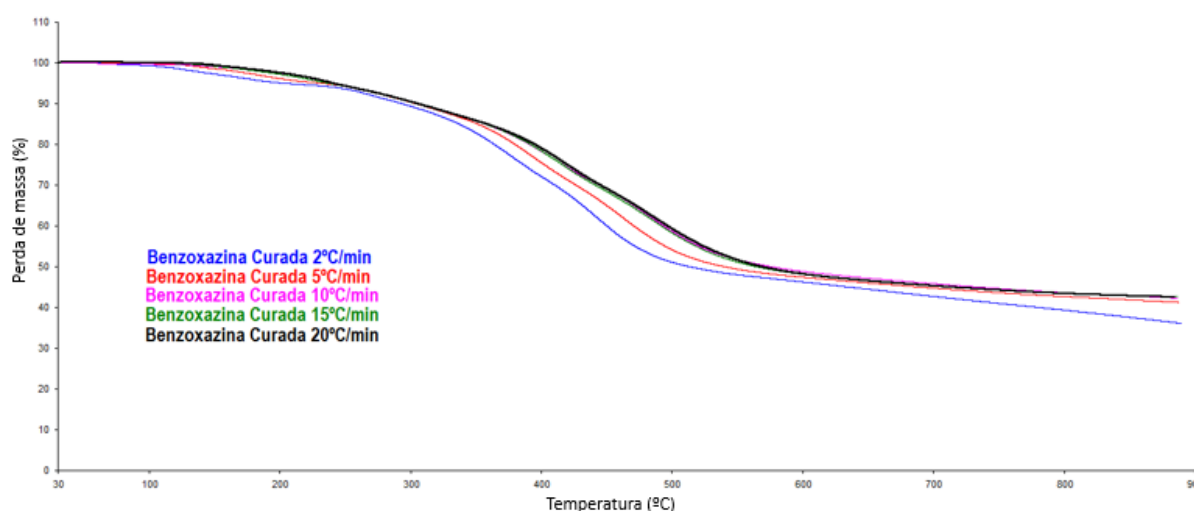
Utilizando-se as curvas de termogravimetria, foram obtidos parâmetros cinéticos. A partir destes foram obtidos a energia de ativação ( $E_a$ ), o fator pré-exponencial ( $A$ ) e o coeficiente de correlação linear ( $r$ ), com base no modelo não-isotérmico de Ozawa-Wall-Flynn e montam-se os gráficos de Energia de ativação x Taxa de conversão e Tempo de vida x Temperatura (RIBEIRO, 2011; UNTEM, 2012).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Obteve-se a partir dos ensaios termogravimétricos a temperatura de início de degradação ( $T_i$ ), o percentual de perda de massa de 30 °C até 700 °C e o resíduo após a degradação a temperatura de 850 °C, conforme se pode observar na Figura 5 e na Tabela 1. As curvas apresentadas demonstram a variação de massa em função da temperatura para a taxas de 2, 5, 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup>.

**Figura 5** – Curvas de TGA da resina Benzoxazina em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 2, 5, 10, 15, 20°C.min<sup>-1</sup>.



Fonte: (AUTOR, 2017).

O início da degradação térmica ocorre, de acordo com a ASTM E 2550 (2007) ao primeiro desvio da linha de base. Neste caso, estas temperaturas variaram numa faixa entre 57 e 81°C. Entretanto este valor não é coerente com os dados da literatura para este tipo de resina. Nas curvas com taxas de aquecimento de 2 e 5°C.min<sup>-1</sup> pode-se observar dois patamares de perda de massa. Em ambos os casos, a primeira perda de massa foi de aproximadamente 5%, sendo este, provavelmente, decorrente da eliminação de voláteis do meio. Entretanto devido ao aumento da taxa de aquecimento, não mais foi possível a visualização do mesmo efeito. Além disso, estas curvas apresentavam uma temperatura de início de

degradação para o segundo patamar de perda em torno de 225°C, sendo esta a temperatura inicial de degradação do polímero.

**Tabela 1** - Características térmicas da resina Benzoxazina com taxas de aquecimento de 2, 5, 10, 15, 20°C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio.

Taxa de Aquecimento (°C.min <sup>-1</sup> )	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>Onset</sub> (°C)	Perda de massa de 30 à 700°C (%)	Resíduo a 850°C (%)
2,0	56,7	278,1	57,3	37,6
5,0	60,4	279,1	55,3	41,9
10,0	70,1	285,0	54,0	42,8
15,0	71,4	290,0	54,7	43,0
20,0	80,8	297,1	54,8	42,8
Média (%)	-	-	55,2	41,6
Desvio Padrão	-	-	1,25	2,29

Fonte: (AUTOR, 2017)

A eliminação desta quantidade de voláteis (5%) pode ser indicativo de uma cura incompleta sendo a temperatura de 225°C mais coerente com dados encontrados na literatura. Por esta dificuldade em determinar os dois patamares utilizou-se a temperatura extrapolada de início de degradação, que apresentam o início de cura para este tipo de resina, mais coerente com a que pode ser observada em Bandeira, 2015 conforme Tabela 2 (BANDEIRA, 2015; NUNES, 2013).

Além disso pode-se observar que, conforme o esperado, as temperaturas tanto de onset quanto as de início de degradação aumentam com o aumento da taxa de aquecimento, já que a perda de massa do material, só acontece quando a temperatura da amostra atinge a temperatura de degradação. Este comportamento está relacionado aos mecanismos de transferência de calor durante a análise (BANDEIRA, 2011; BANDEIRA, 2015).

Os valores de perda de massa e resíduo são consistentes entre si com valores médios em torno  $55,2 \pm 1,25$  e  $41,6 \pm 2,24$ , respectivamente. Seus desvios padrões são inferiores, em ambos os casos a 2,5%, o que demonstra uma reprodutibilidade dos resultados.

Observa-se, ainda, na tabela 2 que a resina UN1866 apresenta temperatura de onset inferior às demais resinas benzoxazina. No caso da resina Epóxi F584TM,

sua temperatura é maior, em todas as taxas de aquecimento que os da resina Fenólica Feno D26-GPB.

**Tabela 2** - Valores de onset obtidos a partir das curvas de TGA de resinas Benzoxazina UN1866 a comparadas com outras resinas do mesmo tipo (Epsilon e P-DDM) e com a resina epóxi F584TM e a resina fenólica Feno D26-GPB.

	UN1866	Epsilon 99100 RTM	P-DDM	Epóxi	Fenólica
Onset (°C)	278-297	344	333	369	270

Fonte: (AUTOR, 2017, Adaptado de BANDEIRA, 2015)

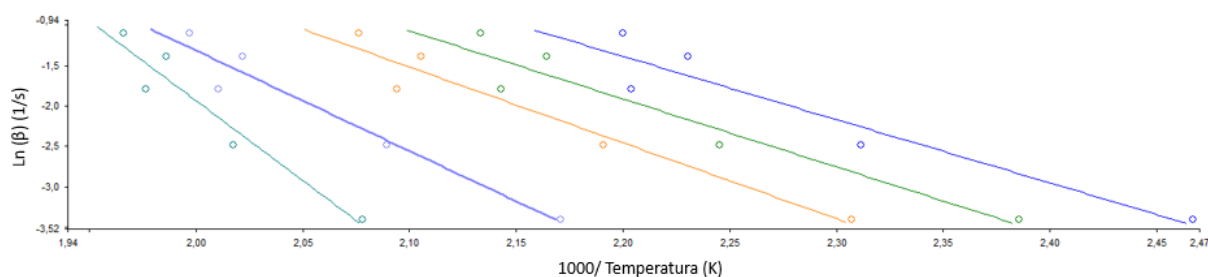
## 5.2 Cinética de Degradação

Visando a avaliação da cinética de degradação da resina benzoxazina UN1866 sob condições não-isotérmicas foi usado o método denominado isoconvencional de Ozawa-Wall-Flynn, que permite a descrição de fenômenos relacionados ao processo.

Usando-se a Equação (1), obteve-se a curva do  $\ln(\beta) \times 1000/T$  da resina benzoxazina nas taxas de conversão de 3%; 5%; 7% e 8%. O comportamento destas curvas (Figura 6), mostram um bom ajuste deste modelo matemático com confiabilidade de 95%, uma vez que as linhas teóricas apresentam um bom grau de paralelismo, bem como os pontos experimentais obtidos apresentam-se pouco dispersos. É possível observar, ainda, espaços irregulares entre as linhas, o que sugere diferentes níveis de energia durante o rompimento das ligações covalentes (UNTEM, 2014).

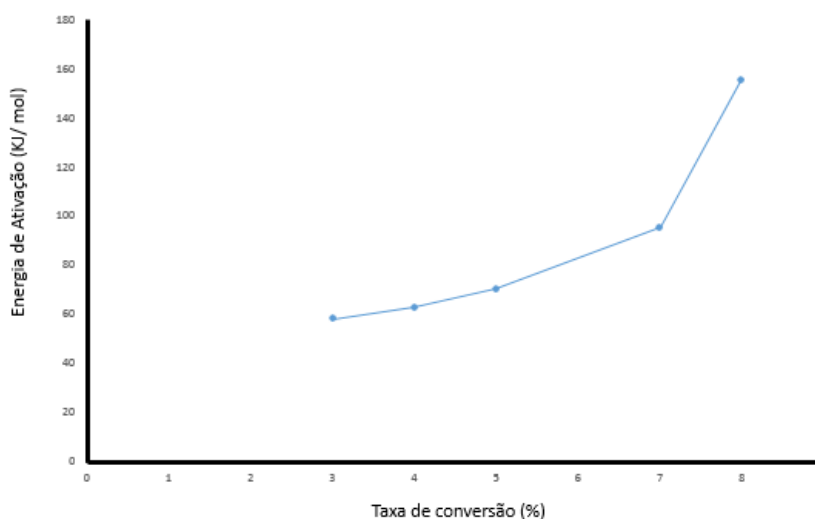
Correlacionando-se os valores das energias de ativação versus as taxas de conversão obtém-se o gráfico abaixo (Figura 7) que demonstra o crescimento da  $E_a$  em função do aumento da taxa de conversão através dos coeficientes angulares das retas e do item  $0,457 E_a/R$  da Equação 1.

**Figura 6** – Curvas isoconvencionais obtidas pelo método O-W-F para a resina benzoxazina UN1866.



Fonte: (AUTOR, 2017)

**Figura 7** – Energia de ativação obtida para as taxas de conversão de 3%; 4%; 5%; 7%; 8%.

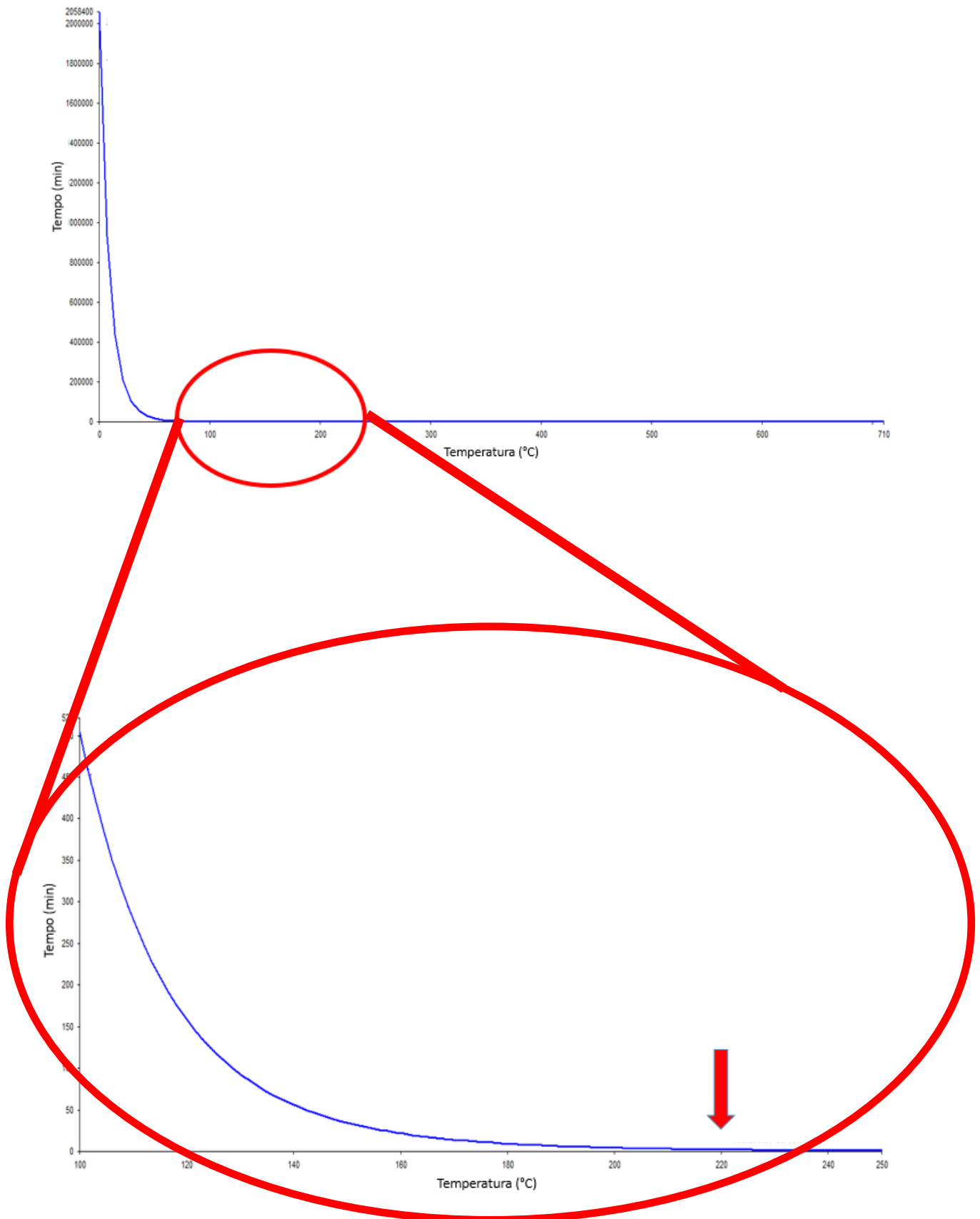


Fonte: (AUTOR, 2017)

Usando-se a Equação 2, calculou-se, a partir da energia de ativação, o tempo de meia vida desta resina com um nível de confiabilidade de 95%. Observando-se a Figura 8 pode-se notar a diminuição do tempo necessário para a degradação com o aumento da temperatura, sendo que este tempo tende a zero e se faz estável quanto mais próximo da temperatura de 220 °C que está próxima a temperatura de início de degradação observado nos gráficos de variação de massa por temperatura nas taxas de aquecimento de 2 e 5 °C min<sup>-1</sup> (ESPÍNDOLA; VIEIRA, 2016; NUNES, 2013; UNTEM, 2014).

Entretanto, o tempo de degradação à 100 °C é de aproximadamente 8 h, o que não condiz com a realidade dos testes realizados em laboratórios.

**Figura 8** – Tempo de meia vida em função da temperatura da resina Benzoxazina.



Fonte: (AUTOR, 2017)

## **6 CONCLUSÕES**

Os resultados obtidos nas curvas de degradação da resina Benzoxazina UN1899 realizadas em TGA se apresentaram coerentes entre si, permitindo que as mesmas fossem utilizadas para o estudo de cinética de decomposição pelo método O-W-F.

Entretanto, as temperaturas versus tempo de vida da resina estudada não são coerentes, o que demonstra que o modelo matemático utilizado não é adequado para avaliar esta resina.

### **6.1 Sugestões de trabalhos futuros**

Devido aos resultados obtidos, são sugeridos os seguintes trabalhos futuros:

- Cura do material em temperaturas mais elevadas ou por tempo maior;
- Avaliação da cura via Análise dinâmico-mecânica (DMA);
- Novos estudos utilizando outros modelos matemáticos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM-E1641. Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry. West Conshohocken, 2016. ASTM-E1877. Standard Practice for Calculating Thermal Endurance of Materials from Thermogravimetric Decomposition Data. West Conshohocken, 2015.

ASTM-E2550. Standart test method for termal stability by thermogravimetry. West Conshohocken, 2007.

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

BANDEIRA, Cirlene Fourquet. Obtenção e caracterização de compósitos de benzoxazina/fibra de carbono. 2015. 206 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.

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

CALLISTER JUNIOR, W. D. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 724p.

CALISTER, W. D. Materials Science And Engineering: An Introduction. 4<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2002.

CARPIO, D.C.F. del. Degradação físico-química do PVC causada por derivados de petróleo. Dissertação de Mestrado. PUC Rio – Pontifícia Universidade Católica – 2009.

CIENFUEGOS, F; VAITSMAN, D. Análise Instrumental. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2000.

COSTA, M. L. Estabelecimento da parâmetros de processamento de compósitos estruturais via análises térmicas e viscosimétricas. 1998. 162 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; ALMEIDA, S. F. M. Influência da porosidade na resistência à compressão de compósitos de fibra unidirecional de carbono/epóxi. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 7., 2001, Gramado, Anais... Gramado: CBPol, 2001. 1 CD-ROM.

DIACENCO, A. A . Modelagem por elementos finitos de materiais compósitos estruturais incorporando material viscoelástico para o controle passivo de vibração e

ruído. 2010. 81 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para engenharia - Polímeros e Semi- condutores) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.

ESPÍNDOLA, E. L.; VIEIRA, G. M. S. Estudo Cinético da degradação da resina epóxi dgeba. 2016. 32 f. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Faculdade de Roseira, Roseira, São Paulo, 2016.

EWING, G. W. Métodos Instrumentais de Análise Química, volume II. São Paulo: Editora Blucher, 1972.

FARIA, S. T.; MOREIRA, R. S. Avaliação da Biodegradação em Solo Simulado de Compósitos Epóxi/Fibra de Sisal. 2016. 25 f. Dissertação (Tese de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental) - Universidade Oswaldo Aranha, Volta Redonda, 2016.

HULL, D. An introduction to composite materials. 2nd.ed. Cambridge University Press, 1996. 344p.

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

MENDONÇA, P. T. R. Materiais compostos e estruturas- sanduíche: projeto e análise. Barueri: Manole, 2005. 656p.

MILANESE, Andresa Cecília; MULINARI, Daniella Regina; CIOFFI, Maria Odila Hilário. Processamento de Polímeros: Aulas Experimentais. Guaratinguetá, 2008

PEREIRA, A.C. Benzoxazine resin and their nanostructured composites cure kinetic and thermal properties studies. 2011. 125p. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

RIBEIRO, B. Estudo da cinética de cristalização e de degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6/nanotubos de carbono. 2011. p. 101 Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais- UNESP- Guaratinguetá.

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

SHEN, S, B.; ISHIDA, H. Dynamic mechanical and thermal characterization of high-performance polybenzoxazines. Journal of Polymer Science, v. 37, p. 3257-3268, 1999.

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

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