

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Nichollas Guimarães Jaques**

**CINÉTICA DE CURA NÃO-ISOTÉRMICA DE RESINAS EPÓXI/CASCA DO OVO:  
UMA ALTERNATIVA DE DESENVOLVIMENTO DE BIOCMPÓSITOS**

Campina Grande – PB

2020

**Nichollas Guimarães Jaques**

**CINÉTICA DE CURA NÃO-ISOTÉRMICA DE RESINAS EPÓXI/ CASCA DO OVO:  
UMA ALTERNATIVA DE DESENVOLVIMENTO DE BIOCMPÓSITOS**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renate Maria Ramos Wellen

**Orientador:** Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2020

J3c

Jaques, Nichollas Guimarães.

Cinética de cura não-isotérmica de resinas epóxi/casca do ovo: uma alternativa de desenvolvimento de biocompósitos. / Nichollas Guimarães Jaques. – Campina Grande, 2020.

136 f. Il.: color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

"Orientação: Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen".

"Coorientação: Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook".

Referências.

1. Cinética química. 2. Casca de ovo. 3. Cinética de cura. 4. Cinética de degradação. I. Wellen, Renate Maria Ramos. II. Fook, Marcus Vinicius Lia. III. Título.

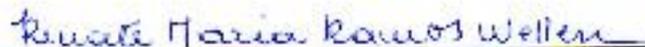
CDU 541.127(043)

**NICHOLLAS GUIMARÃES JAQUES**

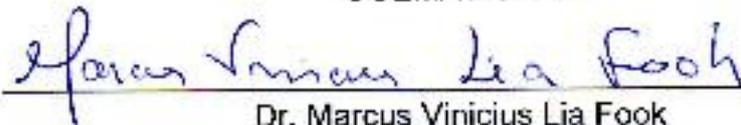
**CINÉTICA DE CURA NÃO-ISOTÉRMICAS DE RESINAS EPÓXI/CASCA DO OVO: UMA ALTERNATIVA DE DESENVOLVIMENTO DE BIOCMPÓSITOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

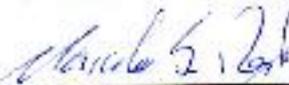
Aprovado em: 17/02/2020



Dr.<sup>a</sup> Renate Maria Ramos Wellen  
Orientadora  
CGEMAT/UEPB



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook  
Orientador  
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Marcelo Silveira Rabello  
Examinador Interno  
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Severino Rodrigues de Farias Neto  
Examinador Externo  
UFCG/UAEQ

## RESUMO

Compostos epóxis de bisfenol A de diglicidil éter/anidrido metil tetrahidroftálico/2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol (DGEBA/MTHPA/DEH 35) foram produzidos em diferentes concentrações do catalisador sintético DEH 35; componentes estruturais da casca de ovo foram investigados como catalisadores naturais. Análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimétrica (TGA), foram conduzidas no intuito de obter resultados sobre reações e interações químicas; estabilidade térmica; cinética de cura e cinética de degradação. Espectros de FTIR ilustraram que evidências das reações de cura e degradação podem ser monitoradas pela mudança de bandas características, resultados corroborados por termogramas de DSC e de TG. O uso da Lei de Beer-Lambert possibilita determinação do grau de conversão relativo de cura, e transição de fases, ou seja, produção de centros ativos, gelificação e vitrificação. Os modelos de Kissinger, Friedman isoconversional, Friedman autocatalítico e Málek foram utilizados na investigação da cinética de cura, os parâmetros cinéticos foram determinados a partir das curvas de DSC, e os modelos de Friedman apresentaram melhores ajustes. A cinética de degradação foi investigada por TG utilizando os modelos de Kissinger, de Friedman, de Coats-Redfern e de Criado; melhores ajustes foram obtidos com o modelo de Friedman. Entre os catalisadores utilizados o DEH 35 e a membrana da casca do ovo (M) apresentaram melhores resultados. Os resultados reportados nesse trabalho provêm ferramentas confiáveis no controle dos processos de cura e de degradação dos compostos epóxis investigados, permitindo seu uso em escalas laboratoriais, ou seja, pesquisas científicas, como também em escalas industriais.

Palavras-chaves: Epóxi, Casca de Ovo, Cinética de Cura, Cinética de Degradação

## ABSTRACT

Epoxy compounds based on diglycidyl ether bisphenol A/methyl tetrahydrophthalic anhydride/2,4,6-tris (dimethylaminomethyl) phenol (DGEBA/MTHPA/DEH 35) were produced adding different concentrations of synthetic catalyser DEH 35; structural components of eggshell were investigated as natural catalyser. Analyzes of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA) were conducted in order to obtain related results to reactions and chemical interactions; thermal stability; curing kinetics and degradation kinetics. FTIR spectra provided evidences of curing and degradation reactions can be monitored by changing characteristic bands, corroborated results by DSC and TG thermograms. Using Beer-Lambert Law affords determining the degree of curing and phase transition, i.e., active centers production, gelation and vitrification. Kissinger, Friedman isoconversional, Autocatalytic Friedman and Málek models were used in the curing kinetics investigation, the kinetic parameters were determined from DSC scans, and Friedman models presented best fits. Degradation kinetics was investigated by TG applying Kissinger, Friedman, Coats-Redfern and Servant models; best fit was verified with Friedman model. Among used catalyzers, DEH 35 and eggshell membrane (M) rendered improved results. Reported results in this work provide reliable tools to control the curing and degradation processes of epoxy compounds, enabling their use in laboratory scales, i.e., scientific research, as well as industrial processes.

**Keywords:** Epoxy, Eggshell, Curing Kinetics, Degradation Kinetics

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de síntese do DGEBA com epícloridrina em meio de NaOH.....	21
Figura 2 – Reação de reticulação do sistema DGEBA:anidrido:catalisador (1) pela esterificação do MTHPA e DGEBA, (2) pela abertura do anel oxirano na presença de amina terciária.....	24
Figura 3 – Metodologia de obtenção das partículas de casca de ovo e da membrana da casca de ovo. ....	37
Figura 4 – Metodologia de mistura das composições com catalisador sintético e natural. ....	39
Figura 5 – Espectro de FTIR para a composição S <sub>5</sub> à 30 °C. ....	41
Figura 6 – Espectro de FTIR sob diferentes tratamentos térmicos (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>5</sub> , (c) E <sub>10</sub> , (d) EM <sub>10</sub> e (e) M <sub>10</sub> . ....	43
Figura 7 – Grau de conversão relativo em função da temperatura estimado pela Lei de Beer-Lambert. ....	45
Figura 8 – Curvas de DSC para o sistema S <sub>x</sub> em diferentes taxas de aquecimento (a) S <sub>0</sub> , (b) S <sub>1</sub> , (c) S <sub>2</sub> e (d) S <sub>5</sub> .....	46
Figura 9 – Curvas de DSC em diferentes taxas de aquecimento com variação de teores de catalisador (a) 1 °C/min, (b) 2 °C/min, (c) 5°C/min, 10 °C/min e 20 °C/min. ....	47
Figura 10 – Grau de conversão relativo em função da temperatura das composições S <sub>x</sub> nas taxas de aquecimento indicadas (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> e (c) S <sub>5</sub> .....	48
Figura 11 – Grau de conversão relativo em função da temperatura das composições S <sub>x</sub> (a) 1 °C/min, (b) 2 °C/min e (c) 5 °C/min, (d) 10 °C/min, (e) 20 °C/min. ....	50
Figura 12 – Curvas de DSC para as composições (a) E <sub>10</sub> , (b) EM <sub>10</sub> , (c) M <sub>5</sub> , (d) M <sub>10</sub> . ....	51
Figura 13 – Curvas de DSC para as composições com casca de ovo nas taxas de aquecimento de (a) 1 °C/min, (b) 2 °C/min, (c) 5 °C/min, (d) 10 °C/min, (e) 20 °C/min. ....	52
Figura 14 – Regressão linear do modelo de Kissinger $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1000/T_p$ para as composições S <sub>x</sub> e M <sub>x</sub> . ....	54
Figura 15 – Comparação entre os valores experimentais (linhas) com os teóricos (símbolos) do grau de conversão relativo em função da temperatura estimados pelo modelo de Kissinger nas taxas indicadas, (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>5</sub> , (d) M <sub>5</sub> e (e) M <sub>10</sub> . ....	55
Figura 16 – Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) em função do grau de conversão relativo pelo modelo de Kissinger nas taxas indicadas (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>5</sub> , (d) M <sub>5</sub> e (e) M <sub>10</sub> . ....	56
Figura 17 – Regressão linear do modelo de Friedman Isoconversional $\ln(da/dt)$ versus $1000/T_p$ nas taxas indicadas para as composições (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>5</sub> , (d) M <sub>5</sub> e (e) M <sub>10</sub> . ....	57
Figura 18 – Parâmetros cinéticos do modelo de Friedman Isoconversional (a) $E_a$ versus $\alpha$ e (b) $\ln A$ versus $\alpha$ . ....	58

Figura 19 – Comparação entre os valores teóricos (símbolo) e experimentais (linhas) do grau de conversão relativo em função da temperatura computadas usando o modelo de Friedman Isoconversional nas taxas indicadas (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>5</sub> , (d) M <sub>5</sub> e (e) M <sub>10</sub> . .....	60
Figura 20 – Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) em função do grau de conversão relativo para o modelo de Friedman Isoconversional nas taxas de aquecimento indicadas (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>5</sub> , (d) M <sub>5</sub> e (e) M <sub>10</sub> . .....	61
Figura 21 – Regressão linear para o modelo de Friedman $\ln[Af(\alpha)]$ versus $\ln(1-\alpha)$ (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>5</sub> , (d) M <sub>5</sub> e (e) M <sub>10</sub> . .....	62
Figura 22 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) do grau de conversão relativo em função da temperatura estimada pelo modelo de Friedman autocatalítico nas taxas de aquecimento indicadas (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>5</sub> , (d) M <sub>5</sub> e (e) M <sub>10</sub> . .....	63
Figura 23 – Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) estimada pelo modelo de Friedman autocatalítico (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>5</sub> , (d) M <sub>5</sub> e (e) M <sub>10</sub> . .....	64
Figura 24 – Funções de Málek $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ na taxa de 2 °C/min (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>5</sub> , (d) M <sub>5</sub> e (e) M <sub>10</sub> . .....	66
Figura 25 – Regressão linear para o modelo de Málek $\ln[da/dt \cdot e^{(E_a/RT)}]$ versus $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$ (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>5</sub> , (d) M <sub>5</sub> e (e) M <sub>10</sub> . .....	67
Figura 26 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) do grau de conversão relativo em função da temperatura estimados pelo modelo de Málek nas taxas de aquecimento indicadas (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>5</sub> , (d) M <sub>5</sub> e (e) M <sub>10</sub> . ..	68
Figura 27 – Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) em função do grau de conversão relativo estimados pelo modelo de Málek (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>5</sub> , (d) M <sub>5</sub> e (e) M <sub>10</sub> . .....	69
Figura 28 – Comparação entre os valores experimentais e teóricos de $da/dt$ versus temperatura diferentes modelos sob a taxa de 5 °C/min (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>5</sub> , (d) M <sub>5</sub> e (e) M <sub>10</sub> . .....	72
Figura 29 – Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) em função do grau de conversão relativo para diferentes modelos sob a taxa de 5°C/min (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>5</sub> , (d) M <sub>5</sub> e (e) M <sub>10</sub> . .....	73
Figura 30 – (a) Curvas de TGA. (b) Taxas de decomposição ( $da/dt$ ) para as composições S <sub>x</sub> , E <sub>10</sub> , EM <sub>10</sub> e M <sub>10</sub> na taxa de 10 °C/min. ....	74
Figura 31 – Regressão linear do modelo de Kissinger $\ln(\beta/T^2)$ versus $1000/T$ nas taxas indicadas para a composição E <sub>10</sub> . .....	77
Figura 32 - Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura estimados a partir do modelo de Kissinger para a composição E <sub>10</sub> em diferentes taxas de aquecimento (a) decomposição total do epóxi, (b) degradação do epóxi de menor $v_c$ . .....	78
Figura 33 - Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) do modelo de Kissinger para a composição E <sub>10</sub> em diferentes taxas de aquecimento (a) decomposição total do epóxi, (b) degradação do epóxi de menor $v_c$ . .....	79

Figura 34 – Regressão linear do modelo de Friedman Isoconversional $\ln(da/dt)$ versus $1000/T_p$ nas taxas indicadas para a decomposição do MTHPA e DEH 35 da composição $S_0$ .	80
Figura 35 – $E_a$ em função da temperatura estimada pelo modelo de Friedman para as composições $S_0$ , $E_{10}$ , $M_{10}$ e $S_5$ (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) Degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor $v_c$ , (d) degradação de maior $v_c$ , (e) decomposição do resíduo de carbono.	81
Figura 36 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura estimados a partir do modelo de Friedman para a composição $S_0$ em diferentes taxas de aquecimento (a) decomposição total do epóxi, (b) degradação do epóxi não reticulado.	82
Figura 37 – Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) em função do grau de conversão relativo do modelo de Friedman para a composição $S_0$ em diferentes taxas de aquecimento (a) decomposição total do epóxi, (b) degradação do epóxi não reticulado.	82
Figura 38 – Comparativo das $E_a$ experimental e teóricas em diferentes taxas de aquecimento para a composição $S_0$ (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono.	83
Figura 39 – Comparativo das $E_a$ experimental e teóricas em diferentes taxas de aquecimento para a composição $E_{10}$ (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono.	84
Figura 40 – Comparativo das $E_a$ experimental e teóricas em diferentes taxas de aquecimento para a composição $S_5$ (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi de menor $v_c$ , (c) degradação do epóxi de maior $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono.	85
Figura 41 – Comparativo das $E_a$ experimental e teóricas em diferentes taxas de aquecimento para a composição $M_{10}$ (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor $v_c$ , (e) degradação do epóxi de maior $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono.	87
Figura 42 – Curvas <i>masters</i> do modelo de Criado para a composição $S_0$ nas taxas de aquecimento indicadas (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono.	88
Figura 43 – Curvas <i>masters</i> do modelo de Criado para a composição $E_{10}$ nas taxas de aquecimento indicadas (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono.	89
Figura 44 – Curvas <i>masters</i> do modelo de Criado para a composição $S_5$ nas taxas de aquecimento indicadas (a) MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi de menor $v_c$ , (c) degradação do epóxi de maior $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono.	90
Figura 45 – Curvas <i>masters</i> do modelo de Criado para a composição $M_{10}$ nas taxas de aquecimento indicadas (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação	

do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) epóxi de maior  $v_c$ , (e) decomposição do resíduo de carbono. .... 91

Figura 46 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição  $S_0$  (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono. .... 93

Figura 47 – Discrepância entre os valores experimentais e teóricos ( $\Delta$ ) da massa em função da massa estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição  $S_0$  (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono. .... 94

Figura 48 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição  $E_{10}$  (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono. .... 95

Figura 49 – Discrepância entre os valores experimentais e teóricos ( $\Delta$ ) da massa em função da massa estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição  $E_{10}$  (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono. .... 96

Figura 50 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição  $S_5$  (a) decomposição MTHPA e DEH35, (b) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (c) degradação do epóxi de maior  $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono. .... 97

Figura 51 – Discrepância entre os valores experimentais e teóricos ( $\Delta$ ) da massa em função da massa estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição  $S_5$  (a) decomposição MTHPA e DEH35, (b) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (c) degradação do epóxi de maior  $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono. .... 98

Figura 52 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição  $M_{10}$  (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) epóxi de maior  $v_c$ , (e) decomposição do resíduo de carbono. .... 99

Figura 53 – Discrepância entre os valores experimentais e teóricos ( $\Delta$ ) da massa em função da massa estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição  $M_{10}$  (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) epóxi de maior  $v_c$ , (e) decomposição do resíduo de carbono. .... 100

Figura 54 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) de  $da/dt$  em função da temperatura de diferentes modelos sob a taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  para a composição  $M_{10}$  (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do

epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor $v_c$ , (d) epóxi de maior $v_c$ , (e) decomposição do resíduo de carbono. ....	101
Figura 55 – Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) da massa em função da massa de diferentes modelos cinéticos para a composição $M_{10}$ (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor $v_c$ , (d) epóxi de maior $v_c$ , (e) decomposição do resíduo de carbono. ....	103
Figura 56 – Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a decomposição do MTHPA e DEH 35 da composição $S_5$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a) $\lambda = 4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ , (b) $\lambda = 2000-1000 \text{ cm}^{-1}$ , (c) $\lambda = 1000-780 \text{ cm}^{-1}$ . ....	105
Figura 57 - Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a degradação do epóxi de menor $v_c$ da composição $S_5$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a) $\lambda = 4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ , (b) $\lambda = 2000-1000 \text{ cm}^{-1}$ , (c) $\lambda = 1000-780 \text{ cm}^{-1}$ . ....	107
Figura 58 – Reação de degradação para o epóxi de menor $v_c$ . ....	107
Figura 59 – Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a degradação do epóxi de maior $v_c$ da composição $S_5$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a) $\lambda = 4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ , (b) $\lambda = 2000-1000 \text{ cm}^{-1}$ , (c) $\lambda = 1000-780 \text{ cm}^{-1}$ . ....	109
Figura 60 – Reação de degradação para o epóxi de maior $v_c$ . ....	110
Figura 61 - Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para decomposição do resíduo de carbono da composição $S_5$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a) $\lambda = 4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ , (b) $\lambda = 2000-1000 \text{ cm}^{-1}$ , (c) $\lambda = 1000-780 \text{ cm}^{-1}$ . ....	112
Figura 62 – Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a decomposição do MTHPA da composição $M_{10}$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a) $\lambda = 4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ , (b) $\lambda = 2000-1000 \text{ cm}^{-1}$ , (c) $\lambda = 1000-780 \text{ cm}^{-1}$ . ....	114
Figura 63 – Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a degradação do epóxi não reticulado da composição $M_{10}$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a) $\lambda = 4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ , (b) $\lambda = 2000-1000 \text{ cm}^{-1}$ , (c) $\lambda = 1000-780 \text{ cm}^{-1}$ . ....	116
Figura 64 – Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a degradação do epóxi de menor $v_c$ da composição $M_{10}$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a) $\lambda = 4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ , (b) $\lambda = 2000-1000 \text{ cm}^{-1}$ , (c) $\lambda = 1000-780 \text{ cm}^{-1}$ . ....	118
Figura 65 – Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a degradação do epóxi de maior $v_c$ da composição $M_{10}$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a) $\lambda = 4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ , (b) $\lambda = 2000-1000 \text{ cm}^{-1}$ , (c) $\lambda = 1000-780 \text{ cm}^{-1}$ . ....	120
Figura 66 – Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a decomposição do resíduo de carbono da composição $M_{10}$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a) $\lambda = 4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ , (b) $\lambda = 2000-1000 \text{ cm}^{-1}$ , (c) $\lambda = 1000-780 \text{ cm}^{-1}$ . ....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Equações dos diferentes mecanismos de degradação na sua forma derivada $[f(\alpha)]$ e na forma integral $[g(\alpha)]$ .....	32
Tabela 2 - Equações dos diferentes mecanismos de degradação para a função $F\alpha$ . .....	36
Tabela 3 – Compostos de epóxi e sua constituição. ....	38
Tabela 4 – Grupos funcionais identificados pelos espectros de FTIR.....	42
Tabela 5 – Parâmetros de cura para os compostos de $S_x$ e $M_x$ . ....	52
Tabela 6 – Funções $E_a(\alpha)$ e $\ln A(\alpha)$ das composições $S_x$ e $M_x$ estimadas pelo modelo de Friedman Isoconversional. ....	59
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos das composições $S_x$ e $M_x$ . ....	71
Tabela 8 – Parâmetros termogravimétricos dos compostos de epóxi. ....	75

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$  – Grau de conversão relativo

$\beta$  - Taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

$\Delta H$  – Entalpia da reação de cura ( $\text{J}/\text{g}$ )

$\frac{d\alpha}{dt}$  – Taxa de reação ( $\text{s}^{-1}$ )

$(A_r)_{0 \rightarrow t}$  – Banda de referência

$(A_c)_{0 \rightarrow t}$  – Banda de análise

A – Fator pré-exponencial ( $\text{s}^{-1}$ )

E – Casca de ovo

EM – Casca de ovo+membrana[

$E_a$  - Energia de ativação ( $\text{kJ}/\text{mol}$ )

$f(\alpha)$  – Função do mecanismo de reação

$K_{IC}$  – Resistência a fratura ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )

$k(T)$  – Função de Arrhenius

$m + n$  – Ordem total da reação de cura

M – Membrana da casca de ovo

Pcr – Partes por cem

R – Constante universal dos gases perfeitos equivalente ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_0$  – Temperatura inicial de decomposição ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_f$  – Temperatura final de decomposição ( $^{\circ}\text{C}$ )

$d_{\text{max}}$  – Taxa máxima de degradação na temperatura de pico de cada etapa ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{0.05}$  – Temperatura de degradação em 5% de conversão ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{\text{max}}$  – Temperatura máxima de degradação ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{\alpha}$  – Temperatura num determinado grau de conversão relativo  $\alpha$  ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{0,01}$  – Temperatura em 0,01 de grau de conversão relativo (assumido como início da reação) ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_p$  – Temperatura de pico ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{0,999}$  – Temperatura em 0,999 de grau de conversão relativo (assumido como fim da reação) ( $^{\circ}\text{C}$ )

$v_c$  – Densidade de reticulação ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

S<sub>x</sub> – Mistura de epóxi:reticulante:catalisador sintético nas proporções (100:87:X) no qual X = 0, 1, 2 e 5 pcr

E<sub>x</sub> – Mistura de epóxi:reticulante:casca de ovo nas proporções (100:87:X) no qual X = 10 pcr

EM<sub>x</sub> – Mistura de epóxi:reticulante:casca de ovo nas proporções (100:87:X) no qual X = 10 pcr

M<sub>x</sub> – Mistura de epóxi:reticulante:casca de ovo nas proporções (100:87:X) no qual X = 5 e 10 pcr

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- DEH 35 – Nome comercial do composto 3,4,6-tris[(N, N-dimetilamino) metil]fenol
- DER 383 – Nome comercial da resina DGEBA
- DGEBA – Bisfenol A de diglicidil éter
- DGEBF – Bisfenol F de diglicidil éter
- DMA – Análise mecânica dinâmica
- DMTA - Análise térmica dinâmica mecânica
- DSC – Calorímetro exploratório diferencial
- ECC – 3,4-Epoxicyclohexilmethyl-3',4'-epoxiciclohexano carboxilato
- FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier
- IBGE – Instituto brasileiro de geografia e estatística
- IM – Imidazola
- MDA – 4-4' metilenodianilina
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MTHPA – Anidrido metiltetrahidroftálico
- NaClO – Hipoclorito de sódio
- NaOH – Hidróxido de sódio
- PANI - Polianilina
- PVC – Policloreto de vinila
- TGA – Análise termogravimétrica
- TGMDA – Tetraglicidil metilenodianilina

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1.1	RESINAS TERMOFIXAS .....	18
2.1.2	EPÓXIS.....	19
2.1.3	CASCA DE OVO.....	21
2.1.4	MECANISMO DE CURA DE EPÓXIS .....	23
2.1.5	Cinética de cura.....	25
2.1.6	MECANISMO DE DEGRADAÇÃO .....	30
2.1.7	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO .....	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	37
3.1.1	MATERIAIS.....	37
3.1.2	MÉTODOS.....	37
3.2.1	Obtenção das partículas de casca de ovo .....	37
3.2.3	Preparação dos compósitos de resina epóxi/casca de ovo .....	38
3.3	CARACTERIZAÇÕES.....	39
3.3.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	39
3.3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	39
3.3.3	Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
4.1.1	ESTUDO DA CURA .....	41
4.1.2	ESTUDO DA CURA POR FTIR .....	41
4.1.3	CALORÍMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL .....	45
4.1.4	CINÉTICA DE CURA.....	53
4.1.4.1	Modelo de Kissinger.....	53
4.1.4.2	Modelo de Friedman Isoconversional .....	56
4.1.4.3	Modelo de Friedman autocatalítico .....	61
4.1.4.4	Modelo de Málek.....	65
4.1.4.5	Comparação dos modelos cinéticos de cura.....	70
4.1.5	ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA .....	73
4.1.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	73
4.1.7	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO.....	77
4.1.7.1	Modelo de Kissinger.....	77

4.1.7.2	Modelo de Friedman .....	79
4.1.7.3	Modelo de Coats-Redfern .....	82
4.1.7.4	Modelo de Criado.....	88
4.1.7.5	Avaliação dos valores teóricos e experimentais propostos pelos mecanismos de degradação.....	92
4.1.8	Comparação dos modelos cinéticos de degradação .....	100
4.1.9	ESTUDO DO SUBPRODUTO DE DEGRADAÇÃO POR FTIR .....	103
5	CONCLUSÕES .....	123
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	125
	TRABALHOS PUBLICADOS.....	126
	REFERÊNCIAS.....	127
	APÊNDICE .....	135

## 1 INTRODUÇÃO

As resinas epóxis possuem como principais características alta adesão a outros materiais, baixa contração durante a polimerização e, relativamente a outros polímeros de engenharia, boa resistência à corrosão, boas propriedades térmicas e mecânicas (Pascault e Williams, 2009). Por esta razão, este polímero é empregado em aplicações como adesivos, revestimentos e compósitos estruturais, principalmente nas indústrias aeroespacial, automobilística e eletrônica. No entanto, as resinas epóxis termofixas normalmente compostas pelos precursores bisfenol A de diglicidil éter (DGEBA) com epicloriglicidrina tem um caráter frágil e possuem baixa resistência ao impacto (Ghorabi *et al.*, 2012).

Em geral, as resinas epóxis sintéticas possuem uma alta reatividade e podem curar com diferentes tipos de reticulante e catalisadores. A reação de cura consiste na abertura do anel epóxi, formando grupos carboxilatos, seguido de uma homopolimerização entre os epóxis ou pela formação de produtos de adição a partir da reação com outras espécies reativas presentes no sistema (Barton, 1985; Ton-That *et al.*, 2004; Saeb *et al.*, 2017). As propriedades finais, como a resistência ao impacto da resina, dependem do seu processo de reticulação, este, por sua vez, é influenciado pelos reticulantes, pelas condições de cura utilizadas e pela presença de cargas no sistema (Ton-That *et al.*, 2004).

O aumento da resistência ao impacto em função da incorporação de cargas inorgânicas em resinas epóxis é dependente da interação entre a carga e a matriz. Em razão da maior área superficial das cargas com dimensões nanométricas, estas conferem uma maior interface com a resina, resultando numa melhora nas propriedades mecânicas. No entanto, o alto custo, a dificuldade de produção e facilidade de aglomeração das nanopartículas acabam por inviabilizar o seu uso (Wetzel *et al.*, 2006; Genzhong *et al.*, 2009; Saeb *et al.*, 2018). Uma das alternativas que se mostrou promissora é a utilização de partículas oriundas de fontes renováveis, como a cinza de bagaço de cana, cinza de casca de arroz e a casca do ovo, em virtude da melhora das características mecânicas, redução de custos e da utilização de resíduos sólidos reduzindo os impactos ambientais (Saeb *et al.*, 2018).

Particularmente, a casca de ovo é um subproduto da indústria alimentícia e seu descarte incorreto além de poluir o meio ambiente pode ser um vetor para a proliferação de pragas (Freire e Holanda, 2006; Genzhong *et al.*, 2009; Saeb *et al.*,

2017; Saeb *et al.*, 2018). Este material possui cerca de 95% de CaCO<sub>3</sub> (calcita) e 5% de componentes orgânicos como proteínas, colágeno e polissacarídeos. A casca de ovo é promissora para o desenvolvimento de compósitos poliméricos, pois possui nanoporos em sua superfície melhorando a interação interfacial entre matriz e carga, acarretando numa melhora significativa nas propriedades mecânicas. Acredita-se que os componentes orgânicos da casca de ovo podem melhorar o processo de cura das resinas epóxis. Este efeito é avaliado a partir de estudos cinéticos de cura (Genzhong *et al.*, 2009; Saeb *et al.*, 2017; Saeb *et al.*, 2018).

Várias pesquisas à respeito da cinética de cura isotérmica ou não-isotérmica dos sistemas com resina epóxi foram realizadas. Restrepo-Zapata *et al.* (2014) estudaram a cinética de cura de resinas de óleo de linhaça epoxidado (OLE); Saeb *et al.* (2015) conduziram diversos estudos de cinética de cura de resinas epóxi, incluindo sistemas com nanotubos de carbono em multicamadas e casca de ovo; Xin *et al.* (2016) investigaram a cinética de cura de resina epóxi sustentável baseado em lignina e óleo de tung.

Um estudo da cinética de cura de nanocompósitos de epóxi/casca de ovo já foi conduzido (Saeb *et al.*, 2018), no entanto trabalhos à respeito da cinética de cura de um sistema com resinas epóxis aplicando a casca de ovo como catalisador da reação ainda não foi realizado. Com isto, a presente pesquisa se fundamenta na utilização de fontes naturais para o desenvolvimento de novos materiais, com intuito de minimizar os impactos ambientais, os custos e a dependência de fontes não renováveis; com o estudo cinético da cura, no intuito de determinar as condições de processamento e composição que resultem numa otimização das propriedades destes materiais, além dos custos de produção.

Este trabalho tem como objetivo estudar a cinética de cura de compósitos de resina epóxi (DGEBA)/casca de ovo preparados em laboratório. Visando elucidar o mecanismo de degradação do sistema epóxi investigado, sua cinética de degradação foi detalhada. Os estudos cinéticos foram conduzidos em um calorímetro exploratório diferencial (DSC), e em um equipamento termogravimétrico (TGA), respectivamente, em condições dinâmicas. Os sistemas epóxi e epóxi/casca de ovo foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para identificação das mudanças químicas durante os processo de cura e degradação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1.1 RESINAS TERMOFIXAS

De maneira geral, polímeros termofixos são produzidos por reações químicas, conhecidas como cura, durante aquecimento entre dois ou mais componentes, sendo um deles um composto de baixa massa molar (resina) e um reticulante. Esta reação gera um composto constituído estruturalmente por uma rede tridimensional sólida, insolúvel e infusível. As primeiras resinas termorrígidas tinham nome comercial de Baquelita e foram desenvolvidas no início do século XX, tendo como precursores o fenol-formaldeído e um catalisador alcalino, estes materiais ficaram conhecidos como resinas fenólicas (Ratna, 2009).

Estes polímeros têm como vantagem em relação aos termoplásticos, flexibilidade nas condições de processo, não sendo requeridos maiores temperaturas e pressão, apresentam uma maior estabilidade dimensional e resistem positivamente às condições severas de temperatura, ambiente e esforços mecânicos. Por outro lado, os materiais termorrígidos, após a reticulação apresentam dificuldade em serem reciclados, remoldados, usinados e, dependendo das resinas precursoras e da densidade de ligações cruzadas, são relativamente frágeis (Ratna, 2009).

Portanto, em razão de suas características, revestimentos, adesivos, compósitos, laminados, espumas, dentre outras aplicações, podem ser produzidos a partir de compostos termorrígidos. Aplicações que são destinadas à diversos ramos da engenharia, como construção civil, doméstica, automotiva, aeroespacial, naval, eletroeletrônica e armamentos.

Atualmente, além das resinas fenólicas, são produzidas resinas termofixas comerciais de poliuretano, poliamida, ureia-formaldeído, poliéster insaturados, melamina, furanos, bismalemina, éster cianato, vinil éster e epóxi. Apesar das resinas epóxi apresentarem apenas 7% do consumo mundial de resinas termofixas, em comparação aos poliésteres e poliuretanos, que compreendem a maior parcela do mercado em razão de seu baixo custo, a demanda de epóxios aumenta anualmente. Pois, em comparação aos outros precursores apresentam uma maior estabilidade térmica, além de uma maior temperatura de serviço e resistência mecânica (Forsdyke e Starr, 2002; Ratna, 2009).

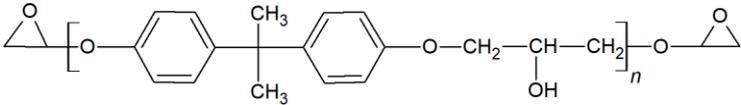
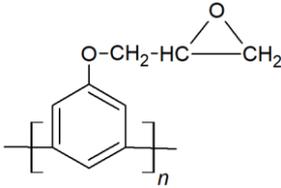
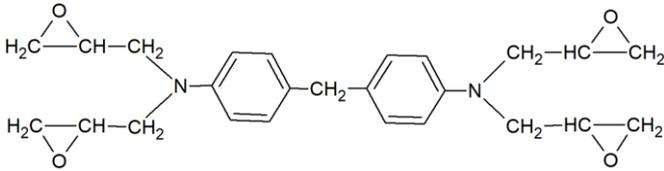
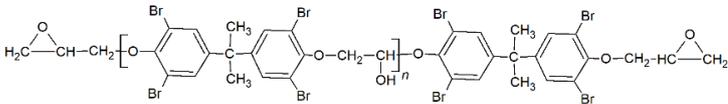
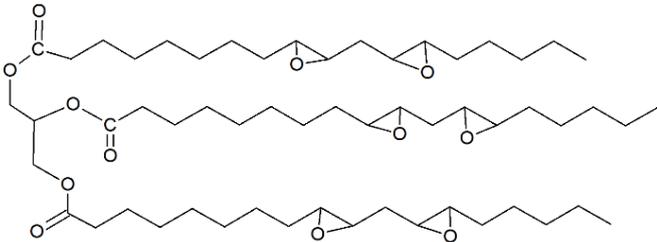
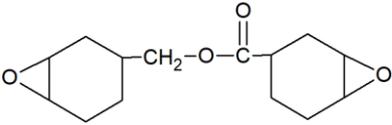
### 2.1.2 EPÓXIS

Conceitualmente, resinas epóxis são oligômeros que possuem em sua molécula dois ou mais grupos funcionais, geralmente constituídos de um anel oxirano, sendo um dos sítios reativos para as reações de reticulação. As primeiras resinas epóxis com esta formulação foram desenvolvidas por Castan, a partir da reticulação de poliésteres com anidrido ftálico sob condições de aquecimento (Uglea, 1998).

Diferentes tipos de resinas epóxis foram formuladas ao passar dos anos, sendo classificadas quanto aos seus precursores em duas grandes classes: os epóxis glicidílicos e não glicidílicos. A família dos epóxis glicidílicos pode ser baseada em ésteres, éteres e aminas. Esta classe de epóxis é sintetizada pela reação de condensação entre epícloridrina com unidades monoméricas que contenham ácido dibásico, dihidroxilas e diaminas respectivamente. Os epóxis não glicidílicos são subdivididos em alifáticos ou cicloalifáticos, nos quais é incorporado o anel oxirano a partir da peroxidação das ligações duplas presentes nas olefinas. Os principais tipos de epóxis estão expostos no (Pascault e Williams, 2009; Pradhan *et al.*, 2016).

Atualmente, a resina epóxi é mais empregada na indústria e é obtida a partir da reação de síntese de bisfenol A com epícloridrina na presença de hidróxido de sódio (NaOH), formando o bisfenol A de diglicil éter (DGEBA), assim como ilustrada na (Uglea, 1998; Pascault e Williams, 2009). A reação pode ser dividida em duas etapas sequenciais: a primeira, cujo NaOH atua como catalizador da reação, e a segunda, no qual o NaOH participa da reação como reagente (Uglea, 1998). No entanto, nas condições práticas o NaOH é adicionado em excesso. Logo, a reação ocorre apenas pelo primeiro mecanismo. Nestas condições, ocorre duas reações competitivas entre DGEBA e a epícloridrina pela fração do bisfenol A não reagido. Reações com alto teor de epícloridrina resultam em resinas epóxi líquidas de baixa massa molar. Portanto, para aplicações práticas, nas quais deseja-se a forma sólida do epóxi, teores baixos de epícloridrina são utilizados (Uglea, 1998). A reação da epícloridrina e DGEBA em meio de NaOH está exposta na Figura 1.

Quadro 1 – Classificação dos principais oligômeros de epóxis comerciais.

	
	<b>DGEBA</b>
Éteres	
	<b>Novolac</b>
Glicídlicos	
Aminas	
	<b>Tetraglicidil metilenodianilina (TGMDA)</b>
Halogenados	
	<b>Epóxi Bromado</b>
Alifáticos	
Não Glicídlicos	<b>OSE</b>
Cicloalifáticos	
	<b>3,4-Epoxyciclohexilmethyl-3',4'-epoxyciclohexane carboxilato ECC</b>

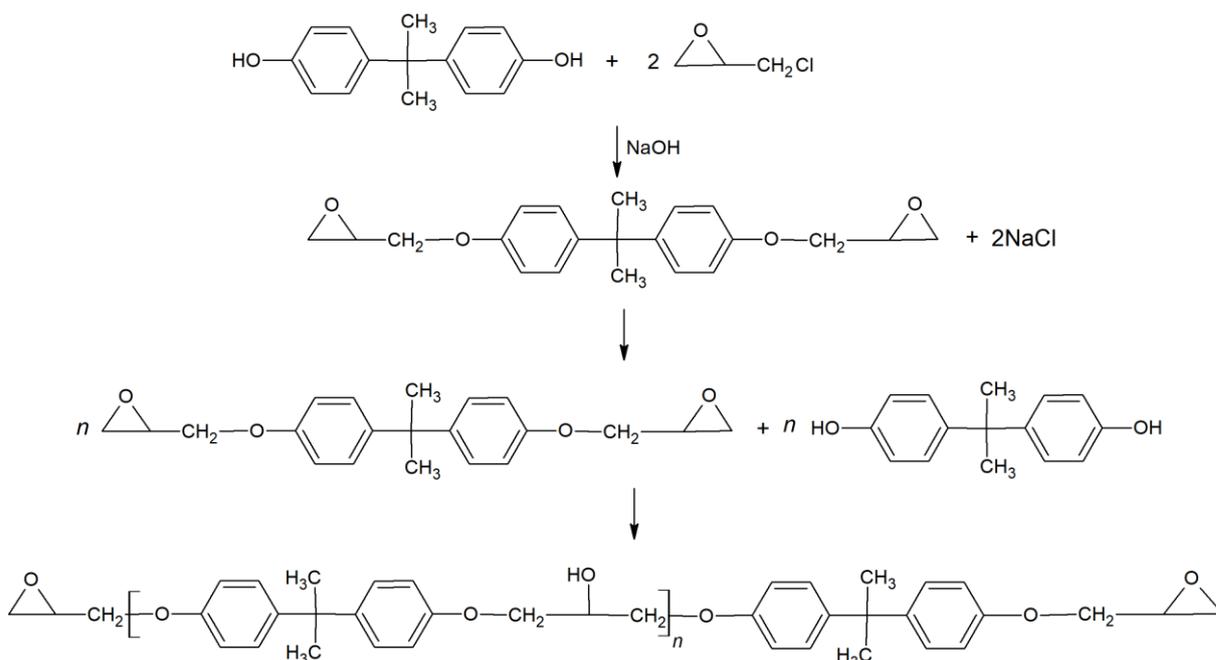


Figura 1 – Reação de síntese do DGEBA com epicloridrina em meio de NaOH.

Fonte: (Uglea, 1998)

Com a necessidade da substituição dos polímeros derivados do petróleo, a incorporação parcial ou completa por reagentes provenientes de fontes naturais tem se tornado uma alternativa viável. Estudos recentes apontam a utilização de cargas naturais que podem vir a contribuir nas condições de processo e nas propriedades finais do epóxi (Pascault e Williams, 2009). Baseado no alto consumo de ovo de galinha no Brasil e em trabalhos reportados anteriormente na literatura, a utilização da casca de ovo é uma alternativa nacional promissora como catalisador da reação de cura de epóxi (Saeb *et al.*, 2018).

### 2.1.3 CASCA DE OVO

Segundo dados do Instituto brasileiro de geografia estatística (IBGE) realizado no ano de 2018, a produção de casca de ovo alcançou a marca de 3,3 bilhões de dúzias representando um total de 16.521 toneladas de cascas de ovos descartadas no meio ambiente. Portanto, se torna interessante a beneficiação deste resíduo para o desenvolvimento e produção de novos materiais.

Estruturalmente a casca de ovo é composta por uma cutícula porosa, matriz da casca e duas membranas. A cutícula é composta principalmente de proteínas (90%), carboidratos (5%), fases minerais (3%), e pigmentos (2%). A matriz da casca é considerada um compósito de matriz biocerâmica, devido a sua composição química e estrutural, tendo uma matriz de  $\text{CaCO}_3$  (97%) e proteínas fibrilares (3%) entre os seus cristais, no qual as proteínas são responsáveis pela nucleação da estrutura cerâmica. A membrana quimicamente tem como composição 90% de proteínas, 2% de glucose e 2% de fases minerais (Mine, 2008).

Em razão das suas características químicas e físicas, a casca de ovo se tornou uma alternativa como carga na indústria de materiais poliméricos, não obstante, estudos à respeito das características térmicas, comportamento de cura e propriedades mecânicas do sistema epóxi/casca de ovo foram conduzidos.

Saeb *et al.* (2017) realizaram um estudo comparativo entre a cinética de cura não-isotérmica de resinas epóxi/ $\text{CaCO}_3$  e resinas epóxi/casca de ovo. Cargas tratadas superficialmente com terpolímeros – baseados em vinil pirrolidona, anidrido maléico, e ácido acrílico – e sem tratamento também foram investigadas. Os autores aplicaram os modelos de Ozawa e Kissinger para obter os valores da energia de ativação ( $E_a$ ) da reação de cura de todas as composições analisadas. A partir da  $E_a$  os pesquisadores concluíram que resinas epóxi com casca de ovo sem modificação superficial com teor de 0,1% apresentaram melhores resultados, pois houve uma maior interação da matriz e carga via grupos peptídicos da casca de ovo e grupos funcionais polares da resina. Além disso, o estudo apontou que um maior teor de carga desacelera a cura, devido a uma maior dificuldade da movimentação das cadeias durante a reticulação. Em relação ao  $\text{CaCO}_3$ , os autores observaram que a modificação superficial destas cargas foi benéfica para a cura das resinas, pois o terpolímero contribuiu na catálise da cura.

Aradhana *et al.* (2018) analisaram as propriedades térmicas, mecânicas e físicas de nanocompósitos de resina epóxi e casca de ovo. A partir das análises de DSC os autores observaram que a incorporação da casca de ovo em proporções inferiores a 2% acelerou o processo de cura. De forma contrária, em teores maiores que este há uma diminuição da taxa de reticulação. Isto se dá, pois, a carga em baixos teores atua como sítios de reticulação, no entanto em grandes proporções dificulta a mobilidade das cadeias, conseqüentemente o processo de cura. Nas análises de TGA, constatou-se um aumento na estabilidade térmica para todas as composições.

A incorporação das cargas contribuiu positivamente nas propriedades de resistência a tração, ao impacto, módulo de elasticidade e alongamento. Por outro lado, em teores maiores que 5%, houve um decréscimo dessas propriedades em razão das aglomerações de carga que atuaram como pontos de concentração de tensão.

Ji *et al.* (2009) caracterizaram os compostos de epóxi/4-4' metilenedianilina (MDA)/casca de ovo. As micrografias do epóxi apresentaram uma superfície plana com fratura lineares, sem desvios, indicando uma fratura do tipo frágil. Para os compostos de epóxi/casca de ovo a superfície tinha um aspecto rugoso, com desvio de trincas e uma boa dispersão de cargas pela matriz em baixos teores de casca de ovo, caracterizando uma fratura plástica. Tal superfície de fratura corrobora com os testes de impacto, devido ao aumento na resistência do epóxi com a aplicação de carga obtendo valores de 9,7 kJ/m<sup>2</sup> e 16,7 kJ/m<sup>2</sup>, para o epóxi/casca de ovo.

A casca de ovo pode conferir uma melhor resistência ao impacto, maior resistência à chama e melhora nas características de módulo de elasticidade e resistência à tração. Além dessas propriedades, acredita-se que a casca possa participar no mecanismo de cura do epóxi. Uma vez que as proteínas estruturais da casca de ovo e da sua membrana possam vir a atuar como catalisadores da reação de cura das resinas epóxis, em razão da presença de grupos funcionais carboxílicos, aminícos e enxofre, presentes nas proteínas, que podem atuar como iniciadores da reação de cura.

#### 2.1.4 MECANISMO DE CURA DE EPÓXIS

A cura das resinas epóxis sintéticas pode ser realizada por reticulantes e catalisadores. Os catalisadores – base de Lewis, aminas terciárias ou imidazolas – são componentes monofuncionais e são adicionados em frações inferiores a estequiometria da reação, seu mecanismo de ação resulta numa autopolimerização. Por outro lado, os reticulantes – aminas, ácidos (anidridos ou carboxílicos), fenóis, álcoois, e tióis – são multifuncionais e usados em frações próximas a estequiometria (Uglea, 1998).

O uso de anidridos como reticulante são normalmente utilizados em resinas epóxis em que são requeridos alta performance como maiores temperaturas de operação e maior resistência mecânica. No entanto, estas reações são mais complexas em comparação a outros tipos de reticulantes, resultando numa menor

reatividade, ocasionando em maiores tempos e temperaturas para a finalização da cura (Uglea, 1998). Em tais condições, a cura pode ocorrer em concorrência com processos de degradação, prejudicando a polimerização do epóxi assim como suas propriedades finais (Criado *et al.*, 1989; Montserrat *et al.*, 1995). Portanto, o uso de catalisadores é uma alternativa para diminuição do tempo e temperatura de cura.

A reação de reticulação da resina epóxi com anidrido na presença de catalisador rico em aminas terciárias pode ocorrer por dois mecanismos. (i) A partir da esterificação entre o anidrido e a resina epóxi e/ou (ii) pela abertura do anel oxirano com anidrido ativado por uma amina. Tais mecanismos estão expostos na Figura 2.

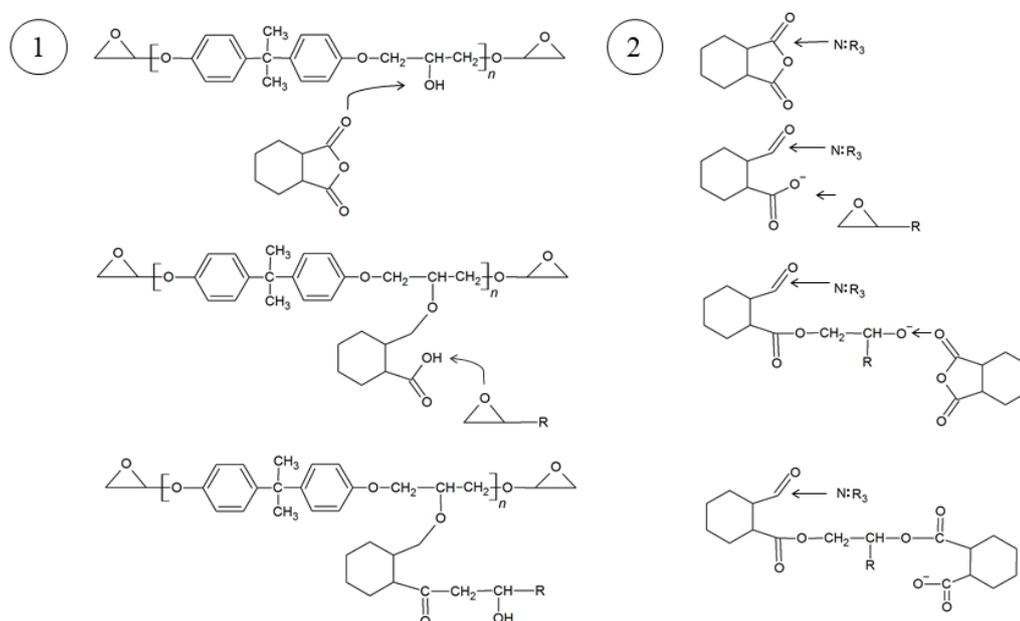


Figura 2 – Reação de reticulação do sistema DGEBA:anidrido:catalisador (1) pela esterificação do MTHPA e DGEBA, (2) pela abertura do anel oxirano na presença de amina terciária.

Fonte: (Uglea, 1998)

Independentemente do tipo reticulante e catalisadores utilizados na reação, fisicamente a resina epóxi passa por duas principais mudanças estruturais: a gelificação e a vitrificação. A gelificação é caracterizada pela mudança de um estado líquido para borrachoso. Após esta etapa, o tempo característico referente a mobilidade dos grupos funcionais é muito inferior ao tempo necessário para haver reações químicas. Portanto, a gelificação não interfere na cinética da reticulação. Na etapa pós gel, a formação de ligações cruzadas tende ao infinito e há um aumento

significativo no módulo de elasticidade do sólido. Com isto, há um decréscimo da solubilidade do polímero na fase sol (Uglea, 1998; Pascault e Williams, 2009; Saeb *et al.*, 2018).

A vitrificação é caracterizada pela transição do estado líquido ou borrachoso para o estado rígido. Este processo ocorre quando a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é igual ou superior a temperatura da reação. Esta estrutura pode ser obtida em condições isotérmicas e não-isotérmicas. Acontecendo antes da gelificação – se houver um aumento significativo na sua massa molar – ou após a gelificação – quando há um aumento da densidade das ligações cruzadas –. Nas etapas iniciais da cura, ou seja, quando a temperatura de reação é superior a  $T_g$  a cinética de cura é controlada pela taxa de reação química. Durante a vitrificação, após a gelificação, a cinética é regida por processos de difusão (Uglea, 1998; Saeb *et al.*, 2018).

As propriedades finais da resina irão depender dos processos de gelificação, vitrificação e reticulação. No entanto, os mecanismos de conversão dos grupos reativos nesta etapa ainda não são claros. Devido à complexidade das reações envolvidas na cura das resinas epóxis, o seu estudo cinético é necessário para entender tais mecanismos e, assim, ter uma otimização do tempo e temperatura de cura a partir da modificação das condições de processo, da composição e proporção de resina:reticulante:catalisador.

#### 2.1.5 Cinética de cura

Para um melhor entendimento da cinética de cura não isotérmica do epóxi, deve-se levar em consideração o grau de conversão relativo ( $\alpha$ ) da reação, no qual o seu início é caracterizado pelo polímero no estado fluído viscoso ( $\alpha=0$ ), até atingir estado sólido ( $\alpha=1$ ), ou seja, o fim da reação de polimerização/reticulação. O grau de conversão relativo pode ser determinado a partir do pico exotérmico captado pelo DSC, pela razão entre a integração parcial do pico numa dada temperatura  $T$  ( $\int_{T_0}^T H_T$ ) sob a integração total do evento ( $\int_{T_0}^{T_\infty} H_\infty$ ), assim descrito na Equação 1 (Friedman, 1965).

$$\alpha = \frac{\int_{T_0}^T H_T}{\int_{T_0}^{T_\infty} H_\infty} \quad (1)$$

A velocidade na qual a reação ocorre é ditada pela função da taxa de conversão, Equação 2, que é dependente da disponibilidade dos reagentes no sistema [ $f(\alpha)$ ], e pela temperatura de cura [ $k(T)$ ]. Na qual  $k(T)$  é caracterizada pela função de Arrhenius, Equação 3, e  $f(\alpha)$  pela função de mecanismo de reação (Friedman, 1965).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Onde, A é o fator pré-exponencial,  $E_a$  energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura de análise.

Em resinas epóxis dois mecanismos de reação ocorrem predominantemente, a reação autocatalítica (Sestak-Bergren), Equação 4, ou de ordem n, Equação 5 (Saeb *et al.*, 2017). As reações de ordem n são descritas por processos de desaceleração, nos quais a taxa máxima de conversão é atingida nos momentos iniciais da reação (Ghaffari *et al.*, 2012). Por outro lado, as reações autocatalíticas são caracterizados por uma aceleração dos grupos funcionais reativos no início da reação promovendo um efeito de autocatálise, atingindo um ponto máximo em numa faixa de conversão variando entre 0,2-0,4 (Ryu *et al.*, 2014; Saeb *et al.*, 2017). Dependendo do sistema estudado, da faixa de conversão e do perfil térmico analisado, a reação de cura pode proceder por um único mecanismo ou ambos concomitantemente.

$$f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (4)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

Onde  $m$  e  $n$  são ordens dos mecanismos autocatalítico e de ordem  $n$  respectivamente. Sendo que,  $(m + n)$  representam a ordem total da reação.

Em geral, a escolha do mecanismo de reação adequado para aplicação dos modelos cinéticos de cura é difícil em razão da complexidade do processo de reticulação, e da dificuldade em medir a quantidade de grupos reativos ativos. Com isto, modelos isoconversionais são empregados utilizando condições de contorno, nas quais o mecanismo de reação não é determinado, e em taxas de conversão constante. Os modelos isoconversionais podem ser obtidos por métodos de integração (Ozawa e Kissinger), derivação (Friedman), e incrementação (Vyazovkin). Os dois primeiros métodos mencionados são abordados neste trabalho (Šimon, 2004; Criado *et al.*, 2008).

Os modelos de integração – Kissinger e Ozawa – são obtidos pela aplicação da integral da Equação 2, logo têm-se que

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{AE_a}{\beta R} \int_\infty^x \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (6)$$

No qual  $g(\alpha)$  é a forma integral da função do mecanismo de reação  $[f(\alpha)]$ ,  $\beta$  é taxa de aquecimento e  $x = \frac{E_a}{RT}$ .

A partir das aproximações de Doyle (1961) para a função  $p(x)$ , Ozawa (1965) propôs um método para determinação da  $E_a$ , esta que pode ser constante quando considerado apenas uma temperatura. Além disso, a taxa máxima de reação – na temperatura de pico ( $T_p$ ) – é independente da taxa de aquecimento. Neste modelo, a energia de ativação é determinada por análises não isotérmicas em diferentes taxas de aquecimento, a partir da regressão linear do  $\log \beta$  versus  $1000/T_p$ , Equação 7, no qual a  $E_a$  corresponde a inclinação da reta e  $\ln[Af(\alpha)]$  o seu intercepto.

$$\frac{d(\ln \beta)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = \frac{-1,502 E_a}{R} \quad (7)$$

Assim como o modelo de Ozawa, o modelo de Kissinger (1957) estima a energia de ativação num determinado ponto de conversão constante. A partir de análises não isotérmicas é possível realizar a regressão linear do  $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$  versus  $1000/T_p$ , determinando a  $E_a$  e o fator pré-exponencial  $A$  pelo intercepto e inclinação da curva, Equação 8.

$$\frac{d \left( \ln \frac{\beta}{T_p^2} \right)}{d \left( \frac{1}{T_p} \right)} = \frac{-E_a}{R} \quad (8)$$

Diferentemente dos dois modelos anteriores, no modelo de Friedman isoconversional ambos os parâmetros cinéticos  $E_a$  e  $\ln[Af(\alpha)]$  são dependentes da taxa de conversão da reação, sendo assim a  $E_a$  não é assumida constante (Friedman, 1965). Na reação de cura há um aumento na viscosidade e diminuição dos grupos funcionais reativos, assim provocando uma mudança neste parâmetro. Além disso, o modelo de Friedman não permite avaliar a cinética de cura que é regida por mais de uma  $E_a(\alpha)$ . Isto ocorre geralmente nos estágios finais da reação de cura de resinas epóxis, a qual pode ser controlada por processos de difusão, havendo desvios no ajuste estimado pelo modelo de Friedman (Zhou *et al.*, 2005; Saeb *et al.*, 2017). A partir das regressões lineares realizadas em vários pontos de conversão é possível calcular a  $E_a$  e  $\ln[Af(\alpha)]$  pela inclinação e intercepto da curva, Equação 9. Após a determinação dos parâmetros cinéticos, são calculadas funções polinomiais para identificar suas linhas de tendência (Friedman, 1965).

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln [Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Apesar das vantagens dos modelos isoconversionais, estes possuem como principais limitações: (1) adoção de uma  $E_a$  global da reação, sendo incapazes de descrever sistemas que possuam variação da energia de ativação em função da conversão, ocorrendo nos modelos de Ozawa e Kissinger; (2) determinação da  $E_a$  em sistemas com reações competitivas. Nestes casos o uso de equações cinéticas baseadas no mecanismo de reação é aconselhável.

Montserrat *et al.* (1995) propuseram um método (modelo de Málek) que define o mecanismo de reação de cura e seus parâmetros cinéticos a partir de um conjunto de curvas de DSC dinâmicas. No entanto, este modelo é incapaz de estimar a energia de ativação, sendo necessário ser calculada por modelos isoconvercionais (Montserrat *et al.*, 1995; Montserrat *et al.*, 2008). O modelo de Málek é definido pelas seguintes funções:

$$Z(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha T_\alpha \left[ \frac{\pi\left(\frac{E_a}{RT_\alpha}\right)}{\beta} \right] \quad (10)$$

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha \exp\left(\frac{E_a}{RT_\alpha}\right) \quad (11)$$

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (12)$$

Onde  $\pi\left(\frac{E_a}{RT_\alpha}\right)$  foi determinado por Senum e Yang (1977) utilizando métodos numéricos de 4ª ordem a partir da integração de  $\frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ , e  $T_\alpha$  é a temperatura em um certo grau de conversão relativo.

A partir do perfil das curvas  $Z(\alpha)$  versus  $\alpha$  e  $y(\alpha)$  versus  $\alpha$  e dos seus pontos máximos – denominados de  $\alpha_m$  e  $\alpha_p$  – é possível determinar a característica da reação de conversão e, assim, identificar qual o mecanismo de reação apropriado para o sistema em análise. Em estudos não isotérmicos de resinas epóxis as funções  $Z(\alpha)$  e  $y(\alpha)$  resultam em curvas de padrão côncavo, com parâmetros seguindo o critério  $0 < \alpha_m < \alpha_p \neq 0,632$  caracterizando uma reação autocatalítica (Montserrat *et al.*, 1995; Montserrat *et al.*, 2008). Portanto, sabendo-se que  $p = \frac{m}{n} = \frac{\alpha_m}{(1 - \alpha_m)}$  tem-se pelo logaritmo natural das Equações (2), (3) e (4):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt} e^{\frac{E_a}{RT}}\right) = \ln A + n[\alpha^p(1 - \alpha)] \quad (13)$$

Pelo regressão linear de  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt} e^{\frac{E_a}{RT}}\right)$  versus  $[\alpha^p(1-\alpha)]$  calcula-se  $\ln A$  pelo intercepto da reta e  $n$  pelo seu coeficiente angular. O parâmetro  $m$ , por sua vez, pode ser calculado pela relação  $m = n.p$ .

No estudo da cura de resinas termorrígidas é possível estimar pelo modelo de Friedman qual mecanismo de reação do sistema a partir da linearidade da regressão de  $\ln[Af(\alpha)]$  versus  $(1-\alpha)$ , Equação 14, no qual seu coeficiente angular está associado ao coeficiente de ordem  $n$ . No entanto, em reações autocatalíticas a reta não segue um perfil completamente linear com um ponto de inflexão variando entre -0,51 a -0,22 correspondente à faixa de conversão de 0,2-0,4. Nestes casos é reportado na literatura que a tríplice de parâmetros [ $\ln A$ ,  $(n+m)$ ,  $E_a$ ] pode ser calculada por métodos de múltiplas regressões lineares, mínimos quadrados ou por outras adaptações matemáticas (Zhou *et al.*, 2005; Shanmugaraj e Ryu, 2012; Ryu *et al.*, 2014; Nonahal *et al.*, 2018).

$$\ln(Af(\alpha)) = \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \frac{E_a}{RT} = \ln A + m \ln \alpha + n \ln(1-\alpha) \quad (14)$$

### 2.1.6 MECANISMO DE DEGRADAÇÃO

Para melhor delinear as condições de processo e da temperatura de trabalho, além do estudo da cinética da cura é interessante ter conhecimento da cinética de degradação das resinas epóxis, que pode ser controlada pelos mecanismos químicos – seguidos ou não por mudanças geométricas – ou por mecanismos de difusão. Para os mecanismos químicos, há uma redistribuição de ligações que convertem os reagentes em produtos numa zona de interface que avança à medida que a reação de degradação procede. A taxa dessa reação química varia com tempo e depende da geometria estrutural da nova fase formada. Por outro lado, no mecanismo de difusão os reagentes difundem para as zonas propícias para a formação do produto (Galwey e Brown, 1999; Bamford e Tipper, 2005).

Segundo Jacobs (1997), de maneira simplificada, a reação de degradação pode ser escrita da seguinte forma,  $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)}$ , onde as primeiras moléculas formadas da fase  $B_{(s)}$  são definidas como “núcleos instáveis” e ocorrem preferencialmente em imperfeições do estado inicial  $A_{(s)}$ . Apesar da formação da fase

$B_{(s)}$  ser irreversível, a formação da nova fase pode ser instável o que impediria o seu desenvolvimento. Entretanto, a formação de núcleos estáveis ocorre em condições nas quais os “núcleos instáveis” atingem um raio crítico e o balanço das energias livres de superfície e de volume sejam favoráveis (Galwey e Brown, 1999; Bamford e Tipper, 2005).

Após a formação dos núcleos estáveis, a nova fase passa por um processo de crescimento que é definida pelo avanço da interface entre o reagente e o produto por intermédio de um gradiente de liberação de calor, à medida que o reagente é consumido durante a reação. A taxa de crescimento das reações de degradação é geralmente constante e, dependendo da liberdade do sistema, este crescimento pode ser volumétrico, planar ou linear (Jacobs, 1997; Galwey e Brown, 1999; Bamford e Tipper, 2005).

Mecanismos de nucleação e crescimento de degradação foram propostos por Avrami e Erofeyev e sua forma derivada  $[f(\alpha)]$  e integral  $[g(\alpha)]$  estão expostas na Tabela 1 e codificadas por  $A_2$ ,  $A_3$  e  $A_4$ . Mampel (1940) propôs uma adaptação das equações de Avrami para equações de ordem  $n$ , na qual a taxa de nucleação é dependente da concentração de reagente presentes no sistema. Fisicamente as equações de ordem  $n$  estão associadas à quantidade de núcleos presentes para formação de uma partícula individual, tais equações estão dispostas na Tabela 1 e codificadas por  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  (Pistor *et al.*, 2012).

Outra proposta de mecanismo baseado na nucleação são os de contração geométrica, no qual os núcleos do produto são formados na superfície dos cristais do reagente e procede até o seu interior. A taxa de reação irá depender da geometria do cristal e este avanço pode ser unidimensional ( $R_1$ ), em área ou bidimensional ( $R_2$ ), e por volume ou tridimensional ( $R_3$ ). As equações que expressam o mecanismo de contração geométrica estão dispostas na Tabela 1 (Khawam e Flanagan, 2006; Bhaskar *et al.*, 2018).

Assim como em alguns mecanismos de nucleação, nos mecanismos de difusão a reação de degradação inicia-se normalmente nos defeitos cristalinos e nas faces dos cristais, regiões nas quais os estados de energia são mais baixos sendo mais suscetíveis à iniciação da reação. Nestas regiões, onde produto é formado, os reagentes migram do interior para interface o que acaba por aumentar o substrato da fase do produto. Sendo assim, a taxa de reação torna-se mais lenta à medida que a reação se procede, uma vez que há um aumento do caminho percorrido pelos

reagentes. Neste caso, a geometria do substrato é um fator controlador da taxa de reação (Galwey e Brown, 1999; Bamford e Tipper, 2005).

Tabela 1 – Equações dos diferentes mecanismos de degradação na sua forma derivada [f(α)] e na forma integral [g(α)]

Mecanismo de degradação	f(α)	g(α)
Nucleação e crescimento Avrami (A <sub>2</sub> )	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Nucleação e crescimento Avrami (A <sub>3</sub> )	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Nucleação e crescimento Avrami (A <sub>4</sub> )	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
Contração de fronteira entre fases unidimensional (R <sub>1</sub> )	1	α
Contração de fronteira entre fases superficial (R <sub>2</sub> )	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Contração de fronteira entre fases volumétrica (R <sub>2</sub> )	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Difusão unidimensional (D <sub>1</sub> )	$\frac{1}{2\alpha}$	α <sup>2</sup>
Difusão bidimensional (D <sub>2</sub> )	$-\left[\frac{1}{\ln(1 - \alpha)}\right]$	$[(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)] + \alpha$
Difusão tridimensional – Equação de Jander (D <sub>3</sub> )	$\frac{3(1 - \alpha)^{2/3}}{2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Difusão tridimensional – Equação de Gistling–Bronshtein (D <sub>4</sub> )	$2\left[\frac{1}{(1 - \alpha)^{1/3}} - 1\right]$	$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{2/3}$
Nucleação aleatória de partícula individual com um núcleo (F <sub>1</sub> )	1 - α	- ln(1 - α)
Nucleação aleatória de partícula individual com dois núcleos (F <sub>2</sub> )	(1 - α) <sup>2</sup>	$\frac{1}{(1 - \alpha)}$
Nucleação aleatória de partícula individual com três núcleos (F <sub>3</sub> )	(1 - α) <sup>3</sup>	$\frac{1}{(1 - \alpha)^2}$

Diferentes mecanismos de difusão são propostos baseados em sua geometria, sendo eles a difusão unidimensional (D<sub>1</sub>), difusão bidimensional (D<sub>2</sub>), difusão tridimensional proposta por Jander (D<sub>3</sub>) e a difusão tridimensional proposta por Gistling–Bronshtein (D<sub>4</sub>). A equação do mecanismo da difusão tridimensional proposta por Jander é definido por uma equação parabólica. Por outro lado, Gistling–Bronshtein adaptou sua equação baseado na difusão radial em esferas proposta pela

1ª lei de Fick. As equações dos mecanismos de difusão estão demonstradas na Tabela 1 (Khawam e Flanagan, 2006; Bhaskar *et al.*, 2018).

### 2.1.7 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

Baseado na equação de reação de degradação de materiais no estado sólido –  $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)}$  – o grau de conversão relativo é tomado como  $\alpha = 0$ , quando a massa é composta apenas pela fase  $A_{(s)}$ , e alcança a sua totalidade ( $\alpha = 1$ ) quando há a conversão completa de  $A_{(s)}$  para  $B_{(s)} + C_{(g)}$ . Em análises termogravimétricas, o grau de conversão relativo e sua taxa de conversão podem ser estimados pelas seguintes equações,

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \quad (15)$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \right) = k(T)f(\alpha) \quad (16)$$

Onde  $W_0$  é massa da amostra no início da reação,  $W_t$  é a massa da amostra no tempo  $t$ ,  $W_f$  é a massa da amostra no fim da reação.

Similar à cinética de cura, os modelos cinéticos isoconversionais de Ozawa (Equação 7), Kissinger (Equação 8), e Friedman (Equação 9) discutidos anteriormente na seção 2.1.5 podem ser aplicados para a determinação dos parâmetros cinéticos de degradação, sendo desnecessária a repetição de sua discussão nesta seção. Entretanto, vale resaltar que tais modelos falham em situações nas quais a reação é regida por mais de uma  $E_a$ , logo modelos mecanísticos devem ser considerados.

Modelos como o de Phadnis e Deshpande, Coats e Redfern, Van Krevelen, Horowitz e Metzger, possibilitam a determinação do mecanismo de reação a partir da comparação da  $E_a$  obtida pelas regressões lineares destes modelos com a  $E_a$  estimada pelos métodos isoconversionais de Friedman, Ozawa e Kissinger. Para minimização dos desvios estas regressões lineares são realizadas nas faixas iniciais da reação dentro uma faixa de  $0,2 \leq \alpha \leq 0,3$ .

Van Krevelen *et al.* (1951) desenvolveram um modelo para a determinação do mecanismo de reação pela simplificação da função  $p(x)$  da Equação 6, no qual a energia de ativação é determinada a partir da regressão linear de  $\ln g(\alpha)$  versus  $\ln T$ .

$$\ln g(\alpha) = \ln B + \left[ \frac{E_a}{RT_p} + 1 \right] \ln T \quad (17)$$

Onde,

$$B = \frac{A}{\beta} \left[ \frac{E}{RT_p} + 1 \right]^{-1} \left[ \frac{0,368}{T_p} \right]^{\frac{E_a}{RT_p}} \quad (18)$$

Com o intuito de simplificar e aumentar aplicabilidade do modelo, Horowitz e Metzger (1963) propuseram um método alternativo ao que foi proposto por Van Krevelen para a determinação dos parâmetros cinéticos. Para isto os autores consideram que

$$\frac{1}{T} \cong \frac{1 - \frac{\theta}{T_p}}{T_p} \quad (19)$$

Sendo,

$$\theta = T - T_p \quad (20)$$

Logo, aplicando a aproximação da Equação 19 na integração da Equação 16 tem-se que

$$\ln g(\alpha) = \frac{\theta E_a}{RT_p} \quad (21)$$

A resultante da regressão linear de  $\ln g(\alpha)$  versus  $\theta$  é igual a  $\frac{E_a}{RT_p}$ . Nota-se que no modelo de Horowitz e Metzger o  $\ln g(\alpha)$ , em contraste ao modelo de Van Krevelen, não é dependente do fator pré-exponencial e da taxa de aquecimento, pois tais

parâmetros são dependentes de T, que é assumidamente constante ao adotar a aproximação da Equação 20.

Coats e Redfern (1964) proporam a partir da integração da Equação 16 uma maneira para determinar os parâmetros cinéticos por análises termogravimétricas. Em seu trabalho foi considerado como condição de contorno o mecanismo de degradação como sendo o mecanismo de ordem n ( $F_n$ ), onde  $n \leq 1$ . Apesar disso, estudos mais recentes aplicam o modelo de Coats-Redfern para determinação dos mecanismos cinéticos a partir da regressão linear  $\ln \frac{g(\alpha)}{T^2}$  versus  $\frac{1000}{T}$  da Equação 22.

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E_a} \left( 1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (22)$$

Baseado no proposto por Coats e Redfern (1964), Phadnis e Deshpande (1983) desenvolveram um método simplificado e mais preciso para a determinação do mecanismo de reação apropriado. Pois segundo Phadnis e Deshpande (1983), as metodologias propostas anteriormente eram muito complexas ou suas regressões lineares falhavam em apresentar um perfil linear. As equações do modelo de Phadnis e Deshpande nas suas formas derivada e integral estão apresentadas nas Equações 23 e 24, respectivamente.

$$f(\alpha)g(\alpha) = \frac{RT^2}{E_a} \frac{d\alpha}{dt} \quad (23)$$

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha f(\alpha)g(\alpha) d\alpha = -\frac{E_a}{RT} \quad (24)$$

A energia de ativação pode ser determinada pela regressão linear das Equações 18 e 19, que é expressa por  $f(\alpha)g(\alpha)$  versus  $T^2 \frac{d\alpha}{dt}$  na forma derivada e  $F(\alpha)$  versus  $\frac{1}{T}$  na forma integral. As diferentes equações propostas para a função  $F(\alpha)$  estão expostas na Tabela 2.

Um método alternativo para determinação do mecanismo de reação foi proposto Criado *et al.* (1989), no qual as curvas *masters*, que são independentes aos parâmetros de ensaios são construídas a partir da Equação 25 para os diferentes mecanismos de degradação. Logo, o mecanismo mais adequado é aquele que sua curva *master* apresenta uma melhor correlação com a curva experimental.

$$Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha) = \frac{d\alpha/dt}{\beta} \pi(x)T \quad (25)$$

Tabela 2 - Equações dos diferentes mecanismos de degradação para a função  $F(\alpha)$ .

Mecanismo de degradação	$F(\alpha)$
Nucleação e crescimento Avrami ( $A_2$ )	$\frac{1}{2} [-\ln(1 - \alpha)]$
Nucleação e crescimento Avrami ( $A_3$ )	$\frac{1}{3} [-\ln(1 - \alpha)]$
Nucleação e crescimento Avrami ( $A_4$ )	$\frac{1}{4} [-\ln(1 - \alpha)]$
Contração de fronteira entre fases superficial ( $R_2$ )	$\ln[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
Contração de fronteira entre fases volumétrica ( $R_2$ )	$\ln[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$
Difusão bidimensional ( $D_2$ )	$\ln[(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha]$
Difusão tridimensional – Equação de Jander ( $D_3$ )	$2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
Difusão tridimensional – Equação de Gistling–Bronshtein ( $D_4$ )	$\ln[1 - \frac{2\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{2/3}]$
Nucleação aleatória de partícula individual com três núcleos ( $F_3$ )	$-2 \ln(1 - \alpha)$

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1.1 MATERIAIS

Resina epóxi de bisfenol A de diglicil éter – de nome comercial DER 383 – com peso equivalente de epóxido de 182–192 g/eq, o reticulante anidrido metiltetrahidroftálico (MTHPA) e o catalisador 2,4,6-tris[ (N, N-dimetilamino) metil]fenol com nome comercial DEH 35 foram fornecidos pela Olin Corporation (Brasil). A casca de ovo foi obtida de uma empresa local (Campina Grande-PB).

#### 3.1.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 Obtenção das partículas de casca de ovo

O processamento do pó da casca de ovo (E) e membrana (M) foi realizado a partir da metodologia proposta por Souza *et al.* (2019) e está disposta na Figura 3. A casca de ovo foi lavada em solução de hipoclorito de sódio (NaClO). A fim da obtenção das cargas individualmente, estas foram imersas em água para remoção da membrana da casca de ovo, ambas as estruturas foram secas em estufa a 100 °C por 24h. Em seguida, os materiais foram triturados num moinho de café B55 Botini (Brasil) e peneirados em malha #325 e #200 mesh, respectivamente.



Figura 3 – Metodologia de obtenção das partículas de casca de ovo e da membrana da casca de ovo.

### 3.2.3 Preparação dos compósitos de resina epóxi/casca de ovo

Composições de epóxi à 100:87 (DER 383:MTHPA/resina:reticulante) com concentrações de 0, 1, 2 e 5 pcr de catalisador sintético (DEH 35) foram misturadas em um agitador magnético da Corning (México) por 5 min a 800 rpm, em temperatura ambiente ( ~ 23 °C).

Compostos de epóxi com 5 e 10 pcr de E, M e EM foram adicionados na mistura 100:87:X (DER 383/MTHPA/DEH 35<sub>x</sub>). Após essa etapa, os compostos foram misturados em agitador magnético por 5 min a 800 rpm em temperatura ambiente (~23 °C). Os compostos produzidos neste estudo estão codificados e dispostos na Tabela 3 e sua metodologia de mistura está ilustrada na Figura 4.

Tabela 3 – Compostos de epóxi e sua constituição.

*Composição	Resina Epóxi	Reticulante		Catalisador		
	DER 383	MTHPA	DEH 35	Membrana	Casca do ovo	Casca do ovo + Membrana
S <sub>0</sub>	100	87	1	0	0	0
S <sub>1</sub>	100	87	1	0	0	0
S <sub>2</sub>	100	87	2	0	0	0
S <sub>5</sub>	100	87	5	0	0	0
M <sub>5</sub>	100	87	0	5	0	0
M <sub>10</sub>	100	87	0	10	0	0
E <sub>10</sub>	100	87	0	0	10	0
EM <sub>10</sub>	100	87	0	0	0	10

\* S<sub>x</sub>: Composições com catalisador sintético (DEH 35). M<sub>x</sub>: Compósitos com pó de membrana. E<sub>x</sub>: Compósitos com pó de casca de ovo. EM<sub>x</sub>: Compósitos com pó de casca de ovo e membrana.

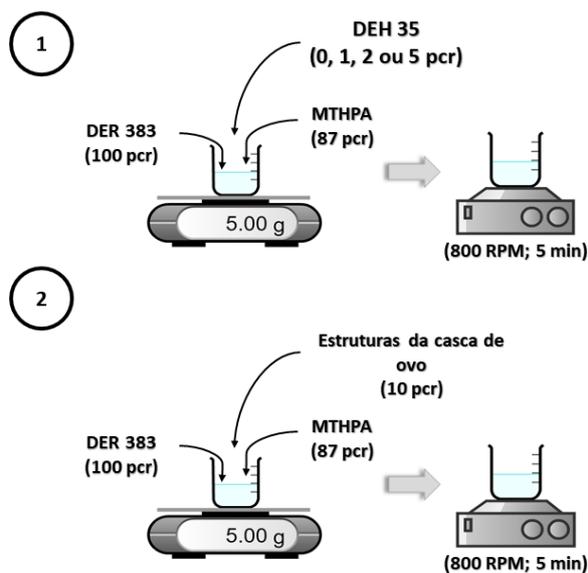


Figura 4 – Metodologia de mistura das composição com catalisador sintético e natural.

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES

#### 3.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras foram ensaiadas no equipamento de TGA Pyris-1 da Perkin Elmer (Estados Unidos). Amostras com 5 mg foram colocadas num cadinho de alumina, com taxas de aquecimento de 3, 5, 10, 15 e 20 °C/min sob uma faixa de temperatura 30-900 °C, com fluxo de oxigênio de 20 mL/min.

Os parâmetros cinéticos de degradação cura foram avaliados a partir dos das curvas de TGA. A modelagem cinética foi realizada pelo software Kinetics Neo da Netzsch.

#### 3.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A cura das resinas epóxis e seus compósitos se apresenta como um pico exotérmico e foi observada pelo DSC Q20 da TA Instruments (Estados Unidos). Amostras com aproximadamente 5 mg foram seladas em cadinhos de alumínio e gás de purga de nitrogênio com fluxo de gás 50 mL/min foi utilizado. Condições não-isotérmicas de cura foram avaliadas sob taxas de aquecimento de 1; 2; 5; 10; e 20 °C/min com faixa de temperatura de análise de 30-300 °C.

Os parâmetros cinéticos de cura foram avaliados a partir dos picos exotérmicos de cura. A modelagem cinética foi realizada pelo software Kinetics Neo da Netzsch.

### 3.3.3 Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O grau de conversão relativo foi determinado por FTIR a partir de uma adaptação da Lei Beer-Lambert, Equação 26. Na qual é utilizada uma banda de referência  $(A_R)_{0 \rightarrow t}$ , que permanece praticamente constante ao longo de toda reação e uma associada aos grupos funcionais reativos que participarão da reação de cura  $(A_C)_{0 \rightarrow t}$  (Finzel *et al.*, 1995; Nikolic *et al.*, 2010; Montero *et al.*, 2013; Cholake *et al.*, 2014). As amostras foram produzidas sob uma taxa de aquecimento de 1 °C/min nas temperaturas de 20, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 °C utilizando uma isoterma de 1h para garantir um maior controle de temperatura. O mesmo equipamento e condições de análise foram utilizadas nas análises do subproduto de degradação durante o estudo por FTIR.

$$\alpha = 1 - \frac{\left(\frac{A_C}{A_R}\right)_t}{\left(\frac{A_C}{A_R}\right)_0} \quad (26)$$

Para o estudo de degradação, amostras foram tratadas termicamente num forno mufla por 30 min nas temperaturas de 100 a 550 °C com intervalos de 50 °C. Após o tratamento térmico as amostras foram removidas do forno e resfriadas em ambiente. O subproduto de degradação foi então analisado no espectrômetro Spectrum 400 Series da Perkin Elmer (Estados Unidos), na faixa do infravermelho médio com comprimentos de onda variando de 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  utilizando o acessório refletância total atenuada (ATR), sob uma resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 16 scans.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguinte seção é subdividida em duas partes na qual a primeira tem o intuito de abordar o estudo da cura pela utilização das técnicas de FTIR, DSC, assim como os estudos cinéticos de cura. A segunda diz respeito a avaliação da estabilidade térmica dos diferentes sistemas realizada pelas técnicas de FTIR, TGA e pelos estudos de cinética de degradação.

### 4.1.1 ESTUDO DA CURA

### 4.1.2 ESTUDO DA CURA POR FTIR

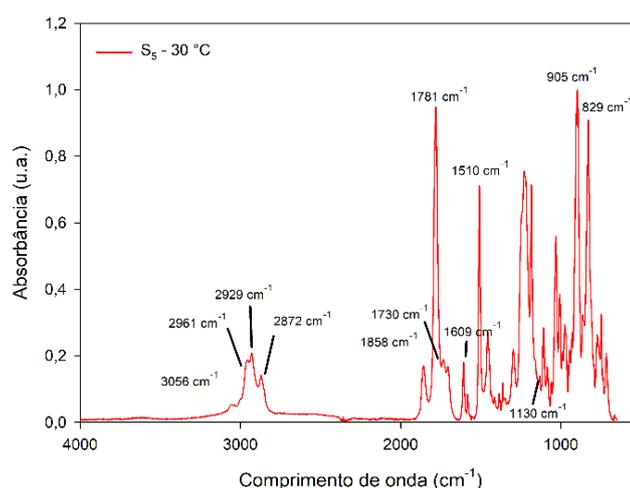


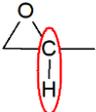
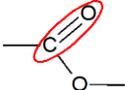
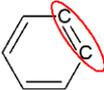
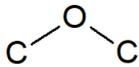
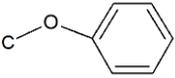
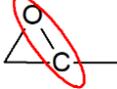
Figura 5 – Espectro de FTIR para a composição S<sub>5</sub> à 30 °C.

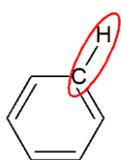
Inicialmente foi realizada a identificação dos espectros do sistema S<sub>5</sub> sem a aplicação de nenhum tratamento térmico ( $T = 30\text{ °C}$ ), que está ilustrado na Figura 5. Bandas características da resina epóxi são observadas em 3056 (estiramento do  $-\text{CH}$  do anel oxirano), 2961 (estiramento do  $-\text{CH}$ ), 2929 (estiramento do  $-\text{CH}_2$ ), 2872 (estiramento do  $-\text{CH}_3$ ), 1609 (estiramento do  $\text{C}=\text{C}$  do anel aromático), 1510 (alongamento da ligação  $\text{C}-\text{C}$  presente no anel aromático), 1130 (alongamento do  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 905 (alongamento do  $\text{C}-\text{O}$ ) e  $772\text{ cm}^{-1}$  (dobramento da ligação  $-\text{CH}_2$ ). Para o reticulante MTHPA, além das bandas em 2961, 2929 e 2872, foram identificadas as bandas 1858 (deformação axial simétrica em  $-\text{C}=\text{O}$ ), 1781 (deformação axial assimétrica em  $-\text{C}=\text{O}$ ),  $1469\text{ cm}^{-1}$  (deformação angular simétrica  $-\text{CH}_2$ ) (Silverstein e

Bassler, 1962; Nikolic *et al.*, 2010). Os grupos funcionais identificados pelos diferentes espectros de FTIR estão dispostos na

Tabela 4.

Tabela 4 – Grupos funcionais identificados pelos espectros de FTIR.

Grupos funcionais	Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de deformação
-OH	3490	Estiramento
	3056	Estiramento simétrico
-CH-	2961	Estiramento
	1110	Estiramento
	1140	Estiramento
-CH <sub>2</sub> -	2929	Estiramento
	1469	Deformação angular simétrica
-CH <sub>3</sub>	2872	Estiramento
-C=O	1858	Deformação axial simétrica
	1781	Deformação axial assimétrica
	1730	Estiramento
	1610	Estiramento
	1405	Estiramento
	1510	Alongamento
	1180	Estiramento assimétrico
	1160	Estiramento assimétrico
	1130	Estiramento assimétrico
	830	Estiramento simétrico do anel oxirano
	1109	Estiramento assimétrico
	905	Alongamento



772

Dobramento

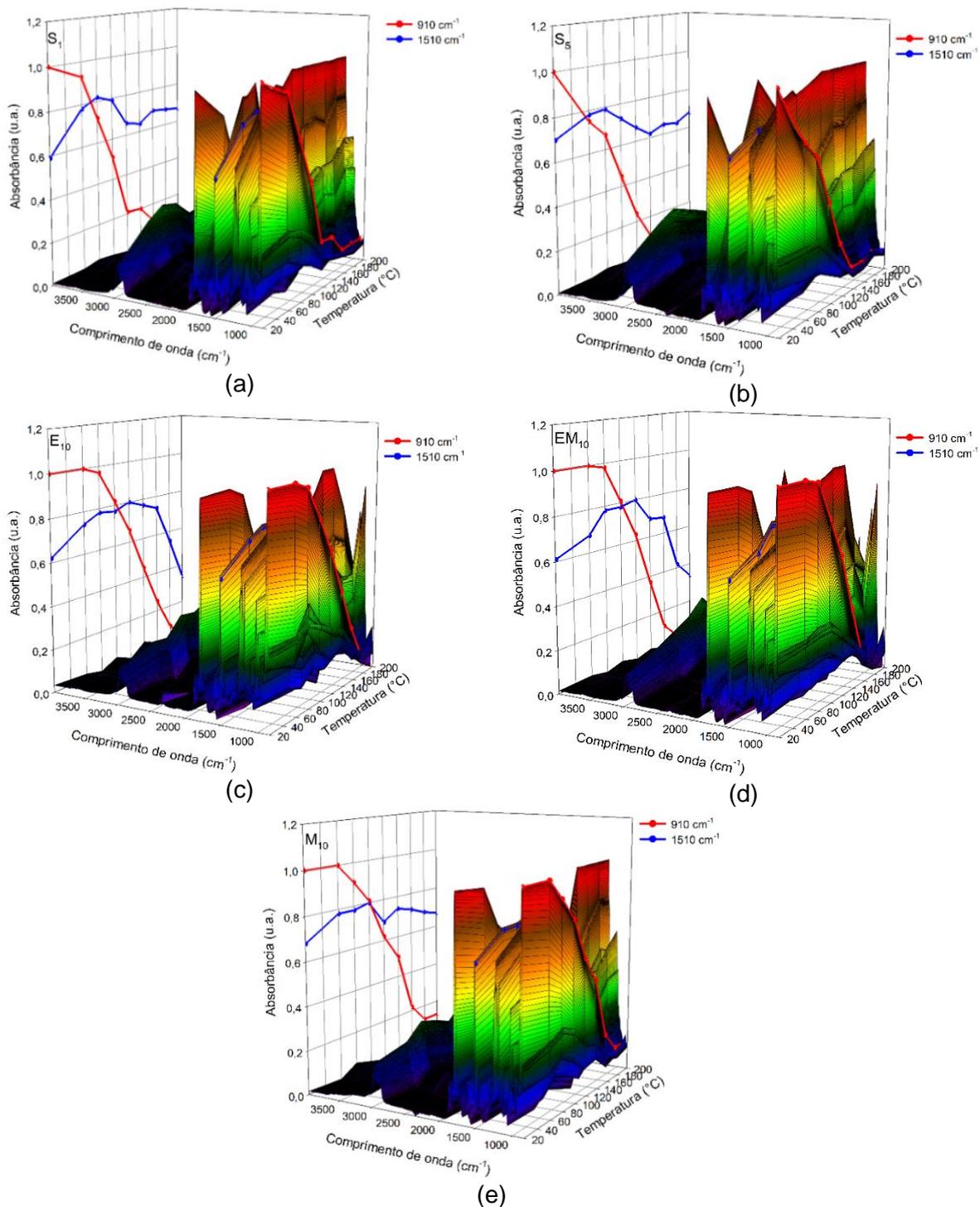


Figura 6 – Espectro de FTIR sob diferentes tratamentos térmicos (a) S<sub>1</sub>, (b) S<sub>5</sub>, (c) E<sub>10</sub>, (d) EM<sub>10</sub> e (e) M<sub>10</sub>.

Associando os espectros de FTIR em diferentes temperaturas ilustrados na Figura 6 e a reação de reticulação da resina DGEBA, Figura 2. À medida que a cura procede há uma quebra na ligação C-O- do anel oxirano associada a banda  $910\text{ cm}^{-1}$  – no carbono secundário, formando –C–OH. Isto se dá devido a reação entre o anel e o éster, presente no anidrido após a etapa de iniciação da reação com catalisador. Em todas as composições, sendo mais intenso para a composição S<sub>5</sub>, a banda de absorção de  $910\text{ cm}^{-1}$  apresentou uma diminuição com o aumento da temperatura, confirmando que a reação de cura pode ser acompanhada por FTIR (Finzel *et al.*, 1995; Nikolic *et al.*, 2010; González *et al.*, 2012a; Montero *et al.*, 2013; Cholake *et al.*, 2014). Para a banda  $1510\text{ cm}^{-1}$  valores médios de absorção de  $0,7\pm 0,1$  foram observados. No entanto, para as composições E<sub>10</sub> e EM<sub>10</sub> em temperaturas superiores a  $160\text{ }^\circ\text{C}$  há uma mudança desse comportamento tendo um decréscimo até  $0,38$  – em  $200\text{ }^\circ\text{C}$  – que pode estar associado à quebra de ligação C-C do anel aromático, uma vez que estas composições são mais suscetíveis à degradação como visto por TGA (Musto, 2003; Delor-Jestin *et al.*, 2006).

Adotando a banda  $1510\text{ cm}^{-1}$  como  $(A_R)_{0\rightarrow t}$  e a  $910\text{ cm}^{-1}$  como  $(A_C)_{0\rightarrow t}$  é possível determinar o grau de conversão relativo de cura pela Lei de Beer-Lambert. Observa-se que as composições com catalisador sintético apresentaram um melhor desempenho em cura atingindo 50% de conversão em aproximadamente  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e  $113\text{ }^\circ\text{C}$ , para as composições S<sub>5</sub> e S<sub>1</sub>, respectivamente. Por outro lado, não foi possível observar uma tendência clara do efeito das cargas na cura da resina ao longo da faixa da conversão, apresentando uma diferença de até  $\alpha = 0,06$  – em  $140\text{ }^\circ\text{C}$  –. Portanto, faz-se necessário a utilização do DSC para melhor entender o comportamento de cura dos sistemas com catalisador natural.

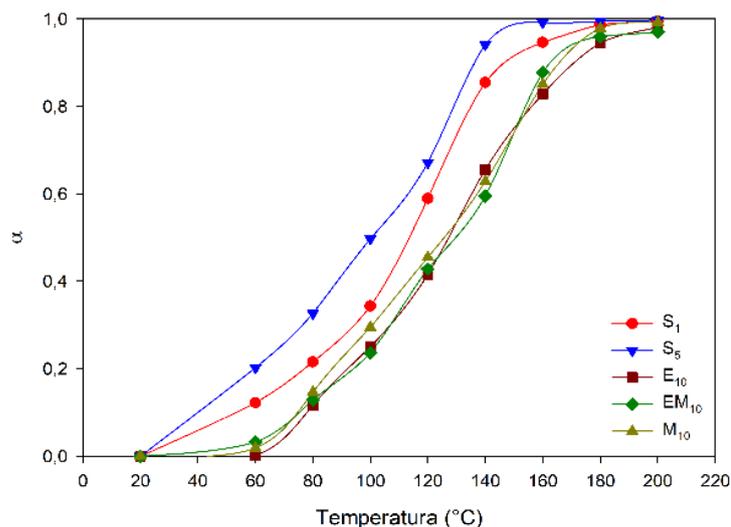
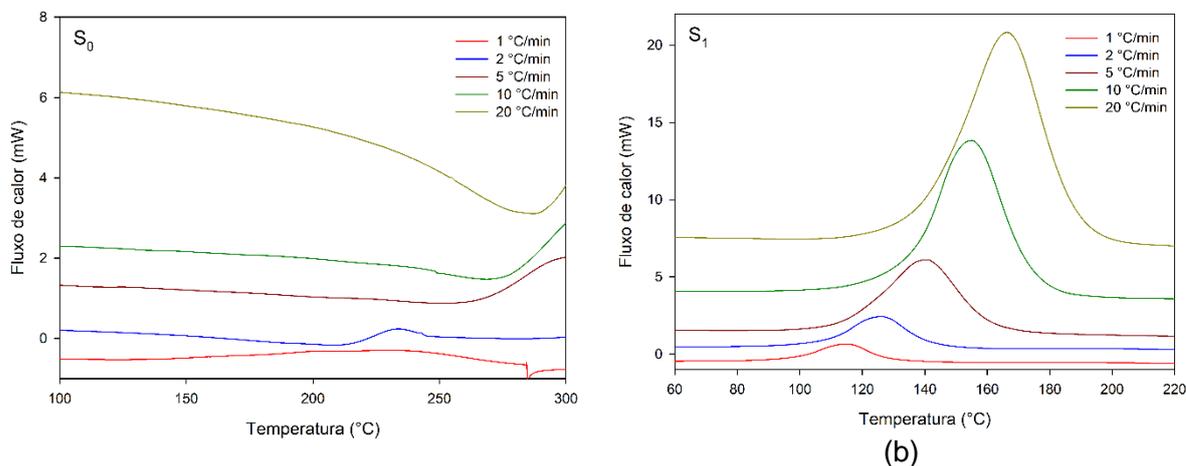


Figura 7 – Grau de conversão relativo em função da temperatura estimado pela Lei de Beer-Lambert.

#### 4.1.3 CALORÍMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A Figura 8 e 9 ilustram curvas de DSC para o sistema  $S_x$  em diferentes taxas de aquecimento; para a composição  $S_0$ , na Figura 8 (a), em taxas de aquecimento superiores a 2 °C/min, o pico exotérmico característico ao processo de cura do epóxi não atingiu a sua finalização dentro da faixa de temperatura do ensaio. Pesquisas reportaram que a cura da resina DGEBA/Anidrido sem a presença de catalisadores ocorrem juntamente com reações de degradação, normalmente em temperaturas superiores a 300 °C (Galy *et al.*, 1986; Montserrat *et al.*, 1995). Além disso, o pico de cura nas taxas de 2, 5, 10 e 20 °C/min é precedido por um pico endotérmico, podendo estar associado a decomposição do reticulante, o que corrobora com o observado pelas curvas de TGA na Figura 30.



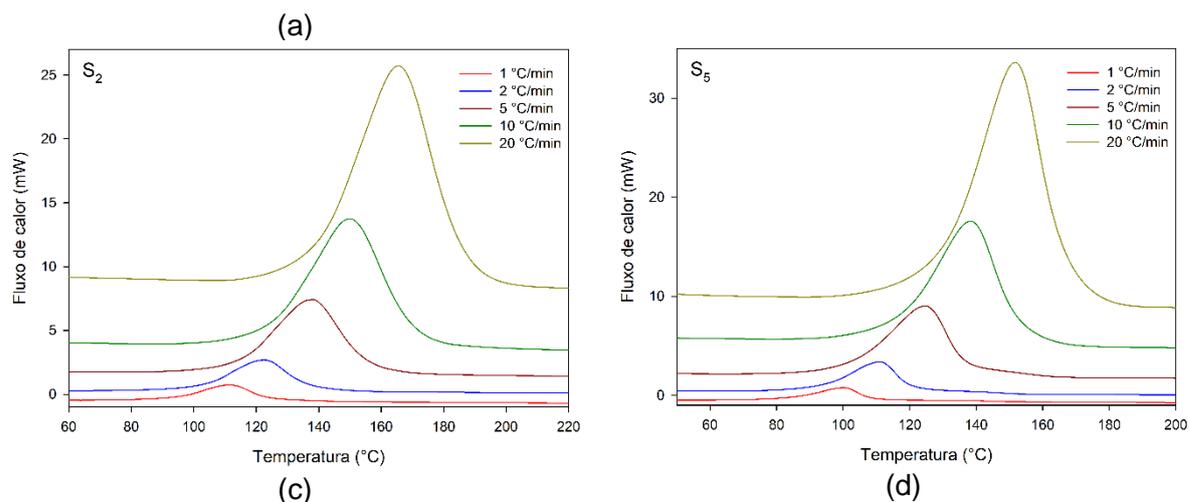
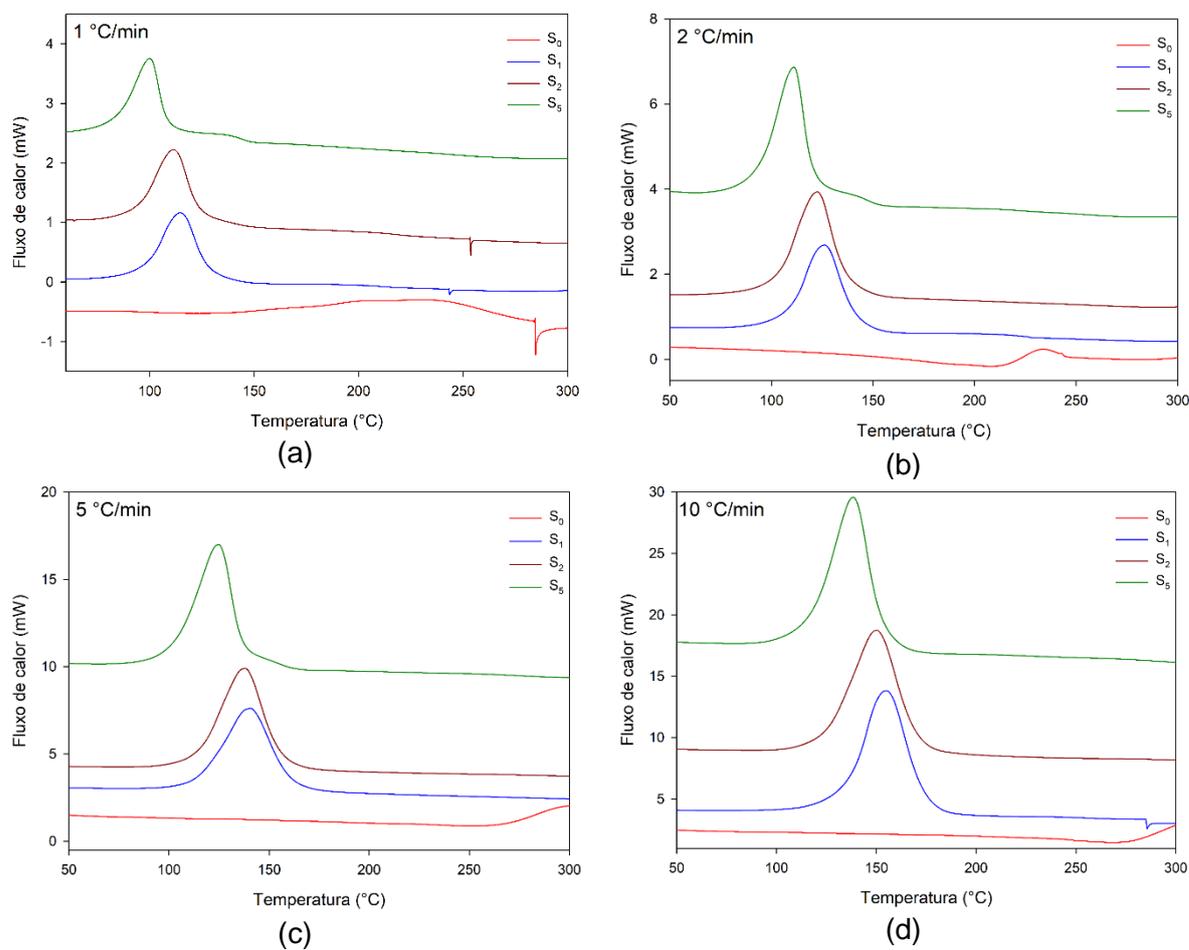
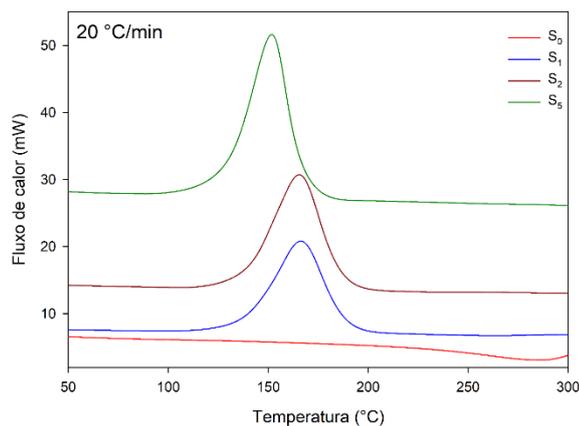


Figura 8 – Curvas de DSC para o sistema  $S_x$  em diferentes taxas de aquecimento (a)  $S_0$ , (b)  $S_1$ , (c)  $S_2$  e (d)  $S_5$ .





(e)

Figura 9 – Curvas de DSC em diferentes taxas de aquecimento com variação de teores de catalisador (a) 1 °C/min, (b) 2 °C/min, (c) 5°C/min, 10 °C/min e 20 °C/min.

Para as composições com catalisador Figura 8 (b, c e d), o pico de cura apresentou um formato de sino sem descontinuidades, sendo um indício de que para esse sistema a reação ocorre por apenas um mecanismo (Zhou *et al.*, 2005; Shanmugharaj e Ryu, 2012; Nonahal *et al.*, 2018), esses picos foram deslocados em até 55 °C – em S<sub>5</sub> – para faixas de temperaturas maiores com o aumento da taxa de aquecimento. Por outro lado, o aumento do teor de catalisador, Figura 9, promoveu a redução da temperatura de cura em 12%, indicando que a adição de maiores teores acelera o processo de cura. Ručigaj *et al.* (2014) estudaram o efeito da taxa de aquecimento e do teor de catalisador no sistema de óleo de soja epoxidado/anidrido/triazol, no qual o aumento do teor de catalisador deslocou a T<sub>onset</sub> para 120 °C em comparação ao epóxi puro (240 °C), em relação a taxa de aquecimento, estas deslocaram os picos exotérmicos para temperaturas mais elevadas.

As Figura 10 e 11 retratam as curvas do grau de conversão relativo de cura *versus* temperatura para as composições S<sub>x</sub> em diferentes taxas de aquecimento. Esses resultados foram obtidos a partir da integração das curvas de DSC com auxílio do software INTEGRAL, todas as curvas apresentaram um aspecto sigmoidal sem descontinuidades, típico de reações de cura da resina DGEBA em condições não-isotérmicas, que sugerem que a cura ocorre pelo mecanismo autocatalítico (Zhou *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2015; Nonahal *et al.*, 2018). Este perfil corrobora com as curvas DSC – evidenciado por um pico exotérmico –, sugerindo que a cura da S<sub>x</sub> é regida por um único mecanismo de reação.

De forma geral, as sigmóides para as reações de cura podem ser divididas em três estágios: (i) no primeiro estágio –entre 0 a 5% do grau de conversão relativo – a taxa de reação é baixa e aumenta gradativamente, em razão da iniciação da cura pela catálise e formação dos primeiros centros ativos; (ii) no segundo estágio –  $\alpha = 5-90\%$  – a velocidade de cura aumenta, devido a disponibilidade dos grupos funcionais reativos e a maior facilidade da movimentação molecular; (iii) no estágio final da reação – na faixa de 90-100% – a taxa de cura decresce, pois há uma diminuição na disponibilidade dos grupos funcionais, juntamente com o aumento da viscosidade, devido ao aumento da massa molecular durante a reação de reticulação (Zhou *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2015; Nonahal *et al.*, 2018).

A respeito do efeito das taxas de aquecimento e da quantidade de catalisador DEH 35 no composto epóxi, assim como observado nas curvas de DSC, houve um deslocamento das curvas “S” para maiores temperaturas com o aumento da taxa de aquecimento, que está associado a dependência da reação de cura ao tempo; e uma diminuição dessa temperatura com o aumento do teor de catalisador, indicando que o catalisador tem um efeito acelerador sob a cura.

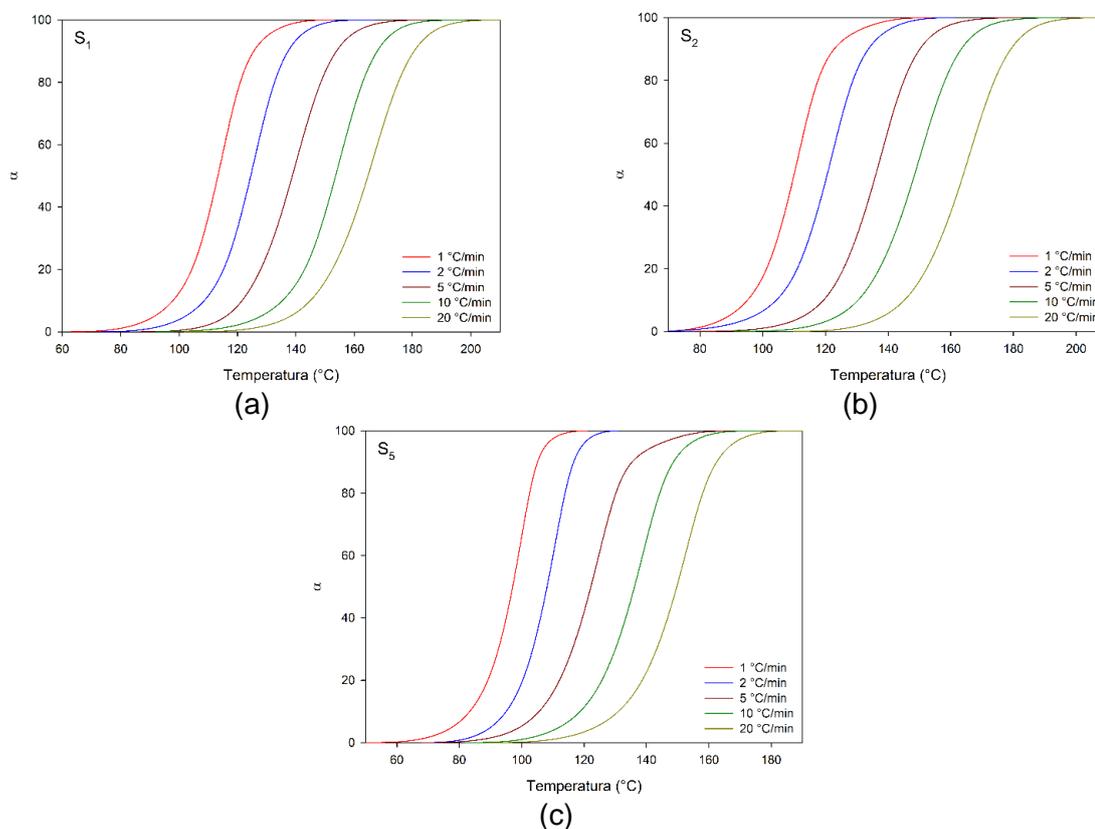
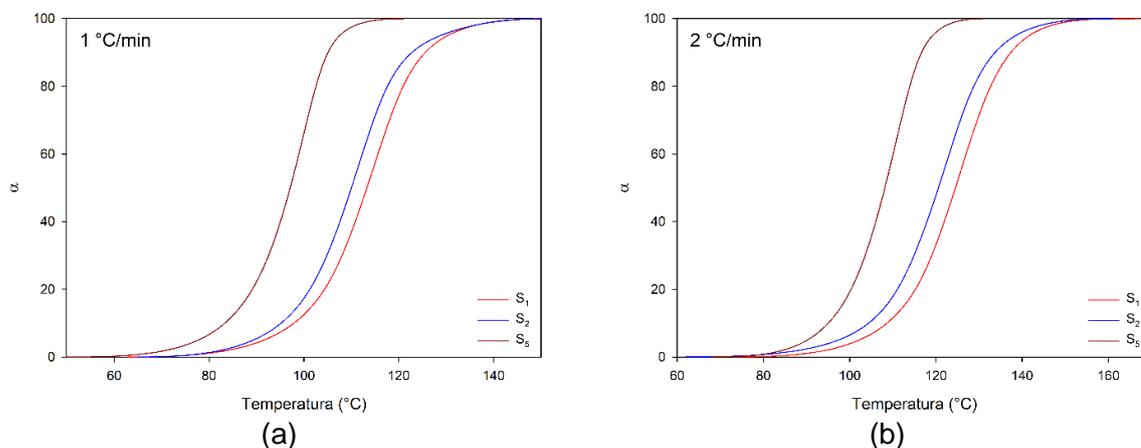


Figura 10 – Grau de conversão relativo em função da temperatura das composições S<sub>X</sub> nas taxas de aquecimento indicadas (a) S<sub>1</sub>, (b) S<sub>2</sub> e (c) S<sub>5</sub>.

Na Figura 12 estão representadas as curvas de DSC para as composições E<sub>10</sub>, EM<sub>10</sub> e M<sub>x</sub> em diferentes taxas de aquecimento; para os compostos E<sub>10</sub> e EM<sub>10</sub> apenas nas taxas de 1 °C/min e 2 °C/min o pico de exotérmico característico da cura foi totalmente evidenciado dentro da faixa de temperatura analisada. Entretanto, no sistema M<sub>x</sub> o evento apareceu em todas as taxas de aquecimento, indicando que mesmo num menor tempo disponível para a cura em taxas mais altas, esta é rápida o suficiente para ocorrer. Esta resposta é justificada pelo fato de que a membrana possui mais grupos funcionais reativos, como o enxofre e aminas que participam da reação de cura, em comparação à casca de ovo (Criado *et al.*, 1989; Mine, 2008; Saeb *et al.*, 2018), desta forma, a membrana é o derivado da casca de ovo que melhor promove a reação de reticulação da resina DGEBA.

Assim como verificado para as composições S<sub>x</sub>, M<sub>x</sub> apresentaram um pico exotérmico em formato de “sino” sugerindo que a cura procede por apenas um mecanismo de cura (Zhou *et al.*, 2005; Shanmugharaj e Ryu, 2012; Nonahal *et al.*, 2018). Em relação ao efeito da taxa de aquecimento, houve um deslocamento para temperaturas maiores, com exceção da curva M<sub>10</sub> – 2 °C/min, que não apresentou uma linearidade na temperatura sob o efeito da taxa de aquecimento. Em relação à influência da adição de membrana, o aumento no teor de carga deslocou as curvas para temperaturas mais baixas, evidenciando o efeito acelerador da cura. Além disso, estes resultados corroboram com a maior perda de massa da composição M<sub>10</sub>, associada a parte do epóxi reticulado observado nas curvas de TGA, como pode ser observada na Figura 30.



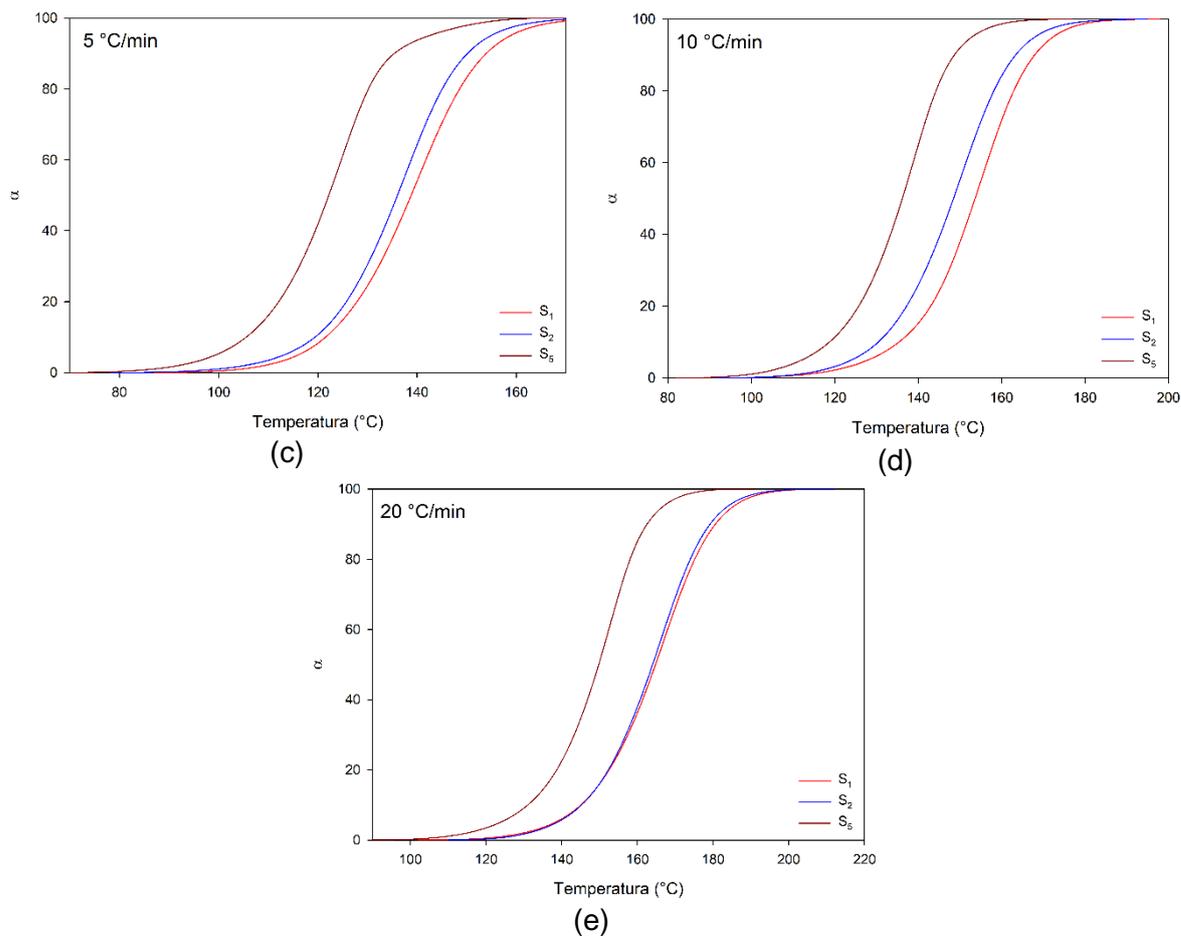
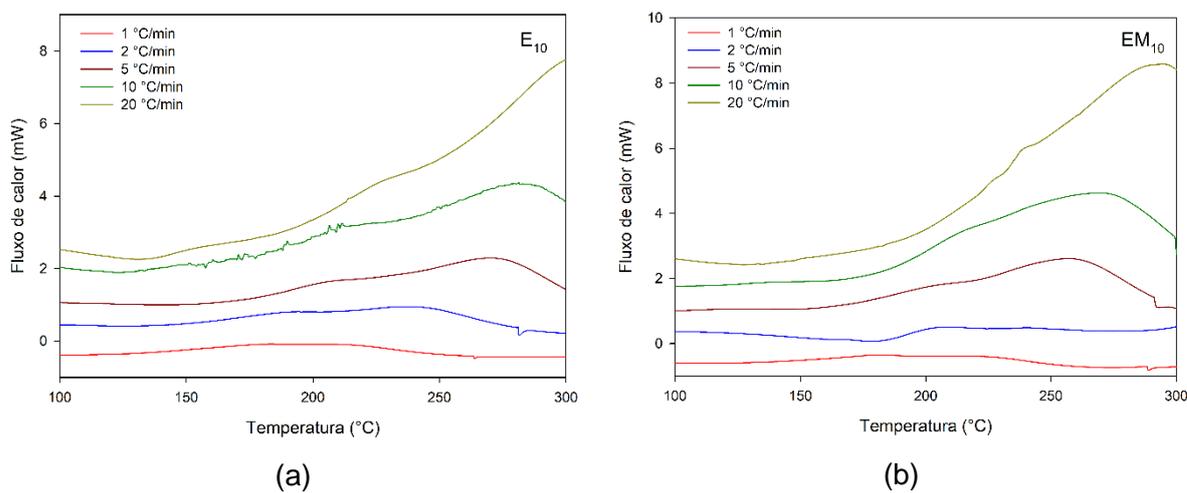


Figura 11 – Grau de conversão relativo em função da temperatura das composições  $S_x$  (a) 1 °C/min, (b) 2 °C/min e (c) 5 °C/min, (d) 10 °C/min, (e) 20 °C/min.



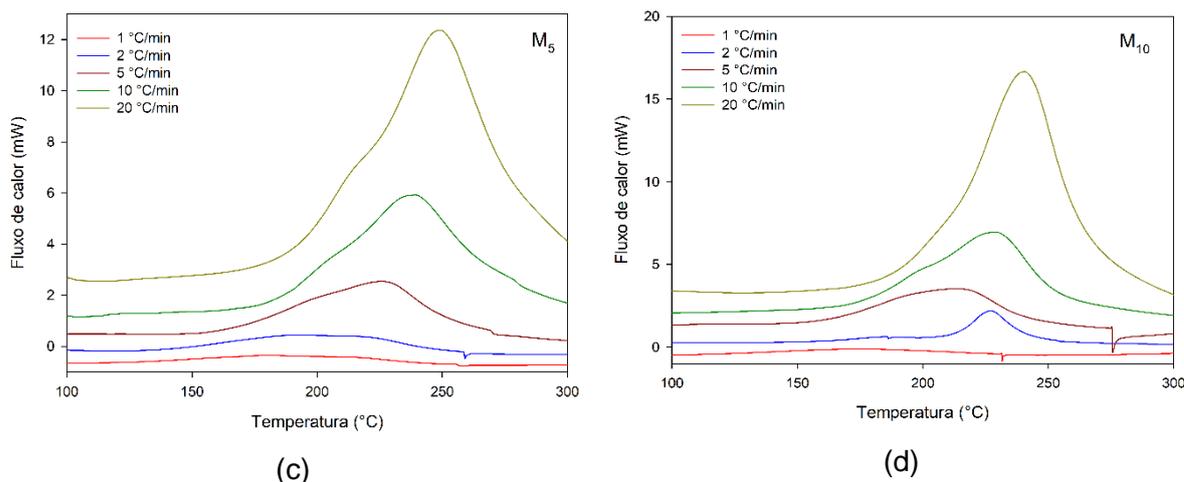
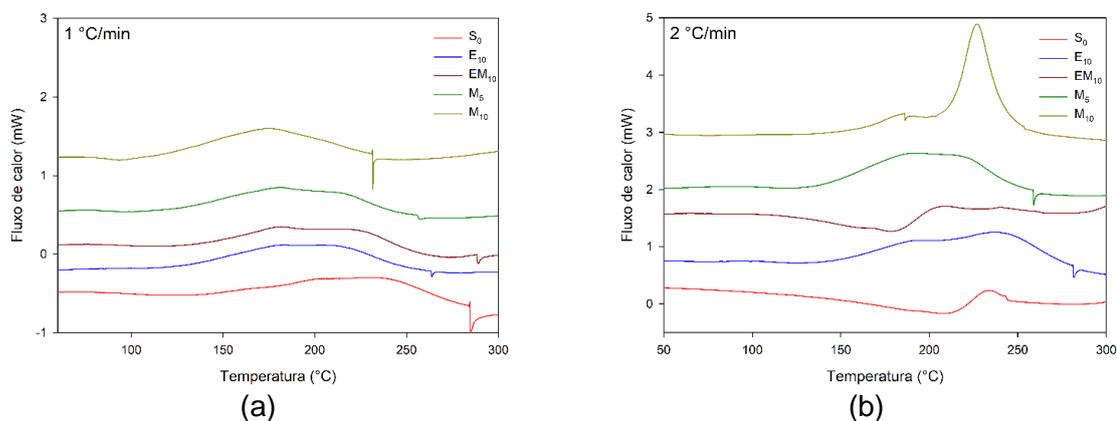


Figura 12 – Curvas de DSC para as composições (a) E<sub>10</sub>, (b) EM<sub>10</sub>, (c) M<sub>5</sub>, (d) M<sub>10</sub>.

Os parâmetros taxa máxima de cura ( $c_{max}$ ), entalpia de cura ( $\Delta H$ ), e as suas temperaturas ( $T_{0.01}$ ,  $T_p$ ,  $T_{0.999}$ ) foram extraídos dos picos exotérmicos das curvas  $S_x$  e  $M_x$  e estão dispostos na Tabela 5. Nos sistemas investigados o aumento da taxa de aquecimento promoveu um acréscimo de até  $0,593 \text{ min}^{-1}$  em  $c_{max}$  – para a composição  $S_5$  –, foi verificado um deslocamento para temperaturas mais elevadas ( $T_p$ ) em  $52 \text{ }^\circ\text{C}$  para a  $S_5$  e  $29 \text{ }^\circ\text{C}$  para a  $M_{10}$ , assim como observado nas curvas de DSC; em relação ao efeito da taxa de aquecimento sob a entalpia, apenas as composições  $S_5$  e  $M_x$  apresentaram uma tendência clara, apresentando um aumento mais significativo – de 70% – para a composição  $M_{10}$  indicando que a cura é mais favorável nestas condições.



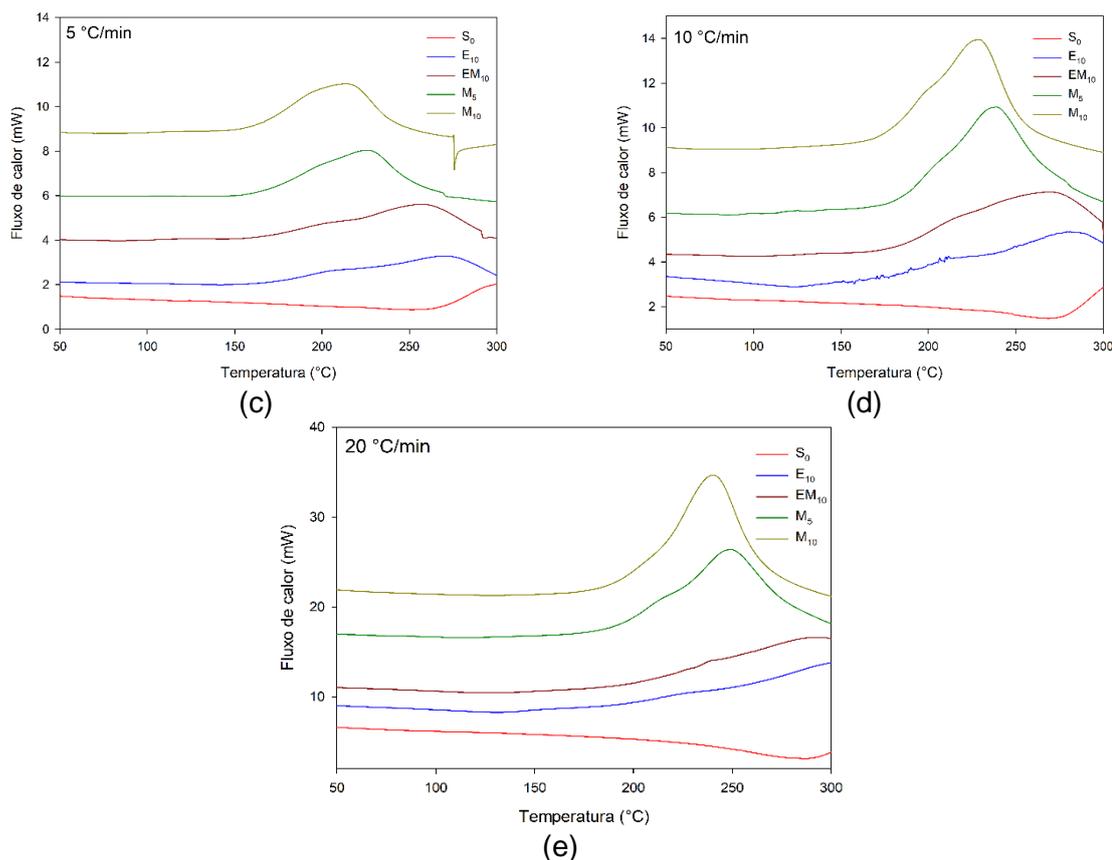


Figura 13 – Curvas de DSC para as composições com casca de ovo nas taxas de aquecimento de (a) 1 °C/min, (b) 2 °C/min, (c) 5 °C/min, (d) 10 °C/min, (e) 20 °C/min.

Sobre o efeito da adição do catalisador DEH 35 e membrana, houve um aumento no parâmetro  $c_{max}$  de  $0,041 \text{ min}^{-1}$  e  $0,014 \text{ min}^{-1}$  – na taxa de  $10 \text{ °C/min}$  –  $S_5$  e  $M_{10}$  respectivamente. Por outro lado, o aumento do teor de catalisador no sistema deslocou as temperaturas de cura para menores valores, em  $14 \text{ °C}$  para a composição  $S_5$  e  $12 \text{ °C}$  para a composição  $M_{10}$ , na taxa de  $5 \text{ °C/min}$ . Portanto, os parâmetros taxa de aquecimento e teor de catalisador são ferramentas que possibilitam o controle da reação de cura, sendo úteis em processos industriais.

Tabela 5 – Parâmetros de cura para os compostos de  $S_x$  e  $M_x$ .

Composição	$\Phi$ (°C/min)	1	2	5	10	20
$S_1$	$c_{max}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,043	0,081	0,169	0,352	0,626
	$T_{0.01}$ (°C)	69	79	94	100	112
	$T_p$ (°C)	115	126	141	155	166
	$T_{0.999}$ (°C)	147	158	179	190	204
	$\Delta H$ (J/g)	321	294	320	303	265
$S_2$	$c_{max}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,044	0,080	0,182	0,336	0,650
	$T_{0.01}$ (°C)	70	70	87	100	117
	$T_p$ (°C)	111	126	138	150	166

	$T_{0,999}$ (°C)	148	157	175	188	203
	$\Delta H$ (J/g)	304	331	328	308	280
S <sub>5</sub>	$c_{max}$ (min <sup>-1</sup> )	0,057	0,108	0,201	0,393	0,759
	$T_{0,01}$ (°C)	57	73	75	89	98
	$T_p$ (°C)	100	111	125	139	152
	$T_{0,999}$ (°C)	118	129	163	170	183
	$\Delta H$ (J/g)	311	317	325	337	350
M <sub>5</sub>	$c_{max}$ (min <sup>-1</sup> )	0,012	0,026	0,082	0,174	0,380
	$T_{0,01}$ (°C)	107	127	146	174	179
	$T_p$ (°C)	231	194	226	239	249
	$T_{0,999}$ (°C)	252	257	292	303	299
	$\Delta H$ (J/g)	252	267	325	310	359
M <sub>10</sub>	$c_{max}$ (min <sup>-1</sup> )	0,015	0,077	0,091	0,188	0,388
	$T_{0,01}$ (°C)	103	159	150	154	172
	$T_p$ (°C)	175	191	214	229	204
	$T_{0,999}$ (°C)	228	257	268	302	260
	$\Delta H$ (J/g)	261	268	261	282	359

$T_{0,01}$  temperatura em 0,01 de grau de conversão relativo (assumido como início da reação).  $T_p$  temperatura de pico.  $T_{0,999}$  temperatura em 0,999 de grau de conversão relativo (assumido como fim da reação).  $\Delta H$  entalpia da reação de cura.

Estudos anteriores reportaram que aplicação de cargas podem vir a beneficiar a reação de cura. Shanmugaraj e Ryu (2012) avaliaram a cura do sistema epóxi/montmorilonita, na qual o tratamento superficial da carga foi investigado. Os autores verificaram um deslocamento na temperatura de cura para faixas menores com a adição da motmorilonita, assim como um aumento em  $\Delta H$ , indicando uma melhora no processo de cura. Saad *et al.* (2015) estudaram os parâmetros de cura do epóxi contendo partículas de ferrita de bário modificado com polianilina (PANI), ambas as curvas de DSC e de conversão de cura foram deslocadas para menores temperaturas com o aumento do teor de carga, os autores sugerem que a cura é facilitada através da abertura do anel oxirano pela reação com a amina presente na estrutura da PANI.

#### 4.1.4 CINÉTICA DE CURA

##### 4.1.4.1 Modelo de Kissinger

A Figura 14 ilustra as regressões lineares  $\ln \beta$  versus  $1000/T_p$  do modelo de Kissinger para as composições S<sub>x</sub> e M<sub>x</sub>. Nas composições com membrana houve um desvio dos pontos da regressão, sendo mais acentuado para a composição M<sub>10</sub>. Em

contraste, as composições com o catalisador DEH 35 resultaram numa regressão linear com um bom ajuste. O desvio observado nas composições  $M_x$  está atrelado a não linearidade da  $T_p$  em função da taxa de aquecimento, assim como visto nas curvas de DSC, Figura 12. Esse resultado indica que a modelagem para as composições  $M_x$  pelo modelo de Kissinger é ineficiente (Montserrat *et al.*, 1995; Criado *et al.*, 2008).

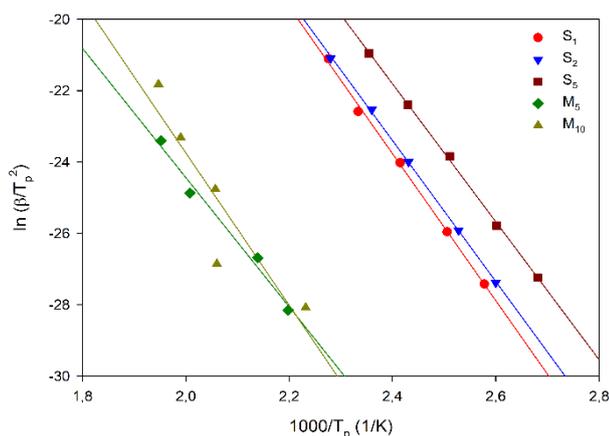


Figura 14 – Regressão linear do modelo de Kissinger  $\ln(\beta/T_p^2)$  versus  $1000/T_p$  para as composições  $S_x$  e  $M_x$ .

A comparação entre os valores experimentais e teóricos do grau de conversão relativo em função da temperatura estimados pelo modelo de Kissinger ilustrados na Figura 15, assim como sua discrepância em função do grau de conversão relativo apresentada na Figura 16 foram avaliadas. Em todas as composições e taxas de aquecimento o modelo de Kissinger não resultou num bom ajuste com os valores experimentais, sendo mais evidente com discrepâncias superiores a 10% dentre uma faixa de grau de conversão relativo de 0-0,5, para as composições sintéticas. Para as composições com membrana a discrepância foi superior – aproximadamente 18 e 24% para as composições  $M_5$  e  $M_{10}$  – nas taxas 1 °C/min e 2 °C/min. Nota-se que para  $\alpha < 0,5$  a discrepância é negativa, quanto mais próximo de  $\alpha = 0,5$  a discrepância diminui se aproximando de 0. No entanto, para  $\alpha > 0,5$  a discrepância aumenta se tornando positiva. Uma vez que  $E_a$  do modelo de Kissinger é constante, é possível que  $E_a$  seja variável e crescente com o aumento do grau de conversão causando este perfil de discrepância.

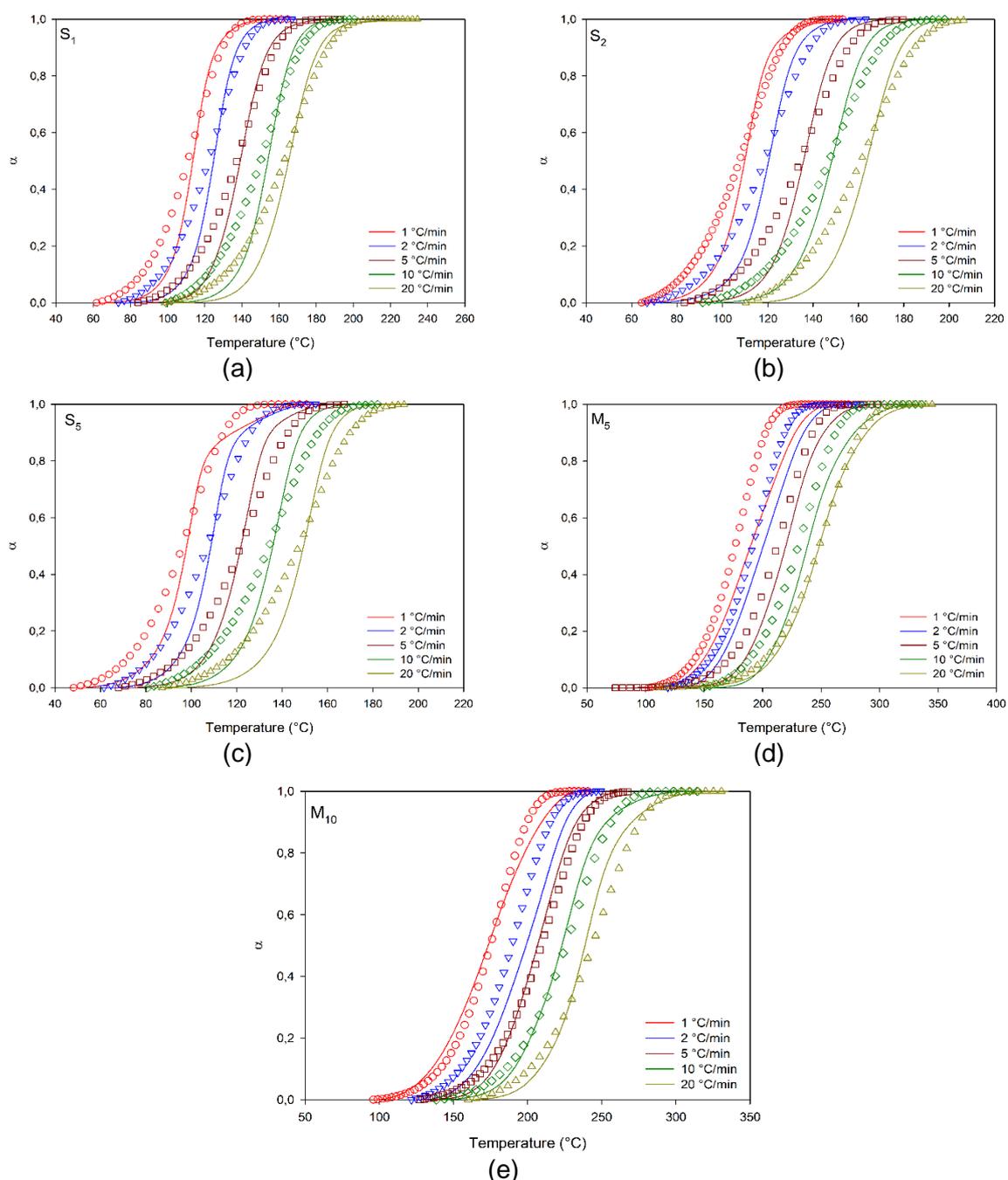


Figura 15 – Comparação entre os valores experimentais (linhas) com os teóricos (símbolos) do grau de conversão relativo em função da temperatura estimados pelo modelo de Kissinger nas taxas indicadas, (a)  $S_1$ , (b)  $S_2$ , (c)  $S_5$ , (d)  $M_5$  e (e)  $M_{10}$ .

Baseado no que foi reportado anteriormente na literatura, pelo fato que o modelo de Kissinger estima uma energia ativação global para cada composição, calculada a partir do coeficiente angular da regressão linear  $\ln(\beta/T_p^2)$  versus  $1000/T_p$ , acredita-se então, que a  $E_a$  seja função não só apenas da temperatura como também do grau de conversão relativo de cura, justificando a inadequação do modelo (Šimon, 2004; Zhou et al., 2005b; Criado et al., 2008; Li et al., 2015). Alternativamente, o

modelo de Friedman Isoconversional foi utilizado para comprovar a variação da  $E_a$  em função do grau de conversão.

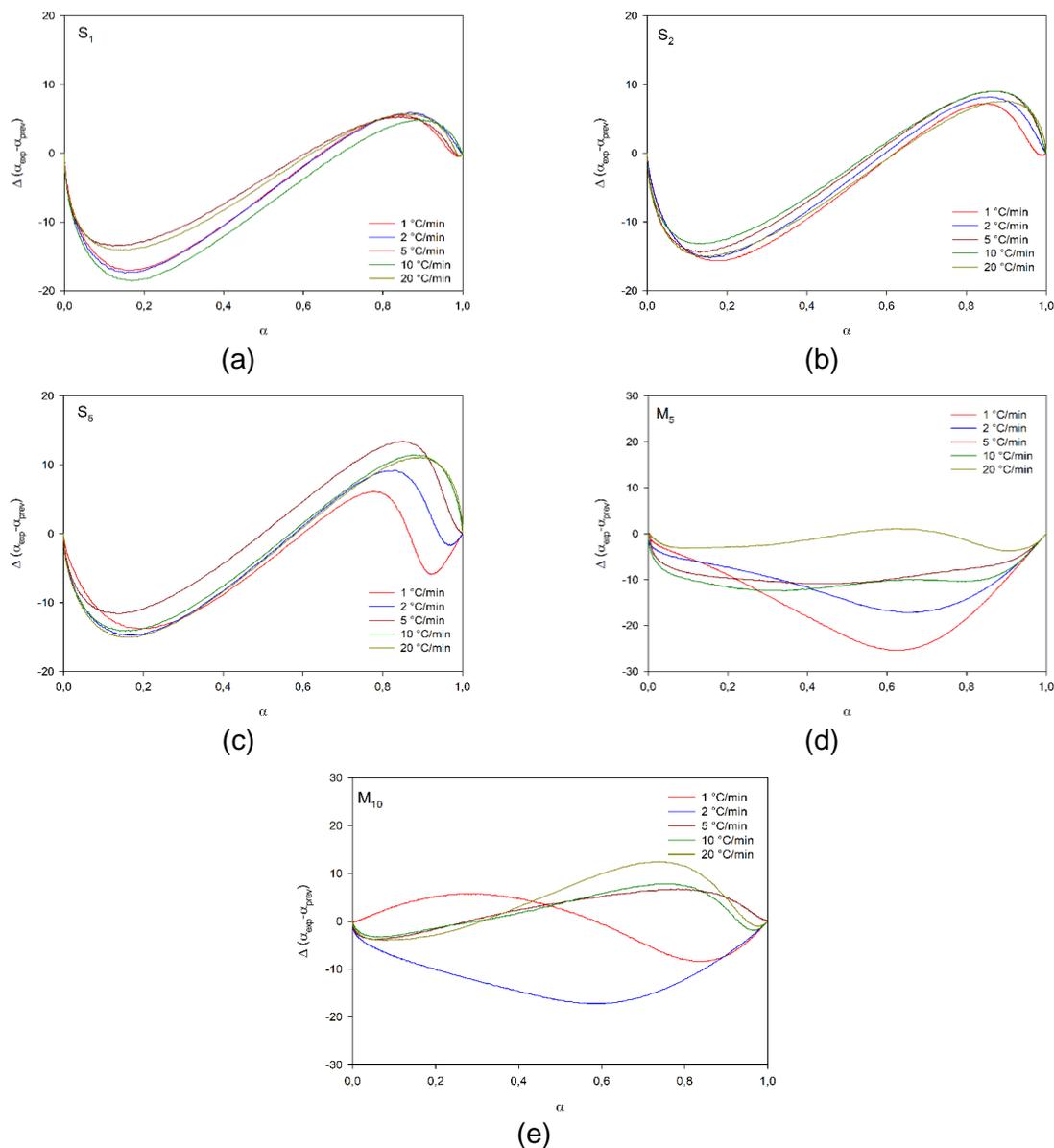


Figura 16 – Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) em função do grau de conversão relativo pelo modelo de Kissinger nas taxas indicadas (a)  $S_1$ , (b)  $S_2$ , (c)  $S_5$ , (d)  $M_5$  e (e)  $M_{10}$ .

#### 4.1.4.2 Modelo de Friedman Isoconversional

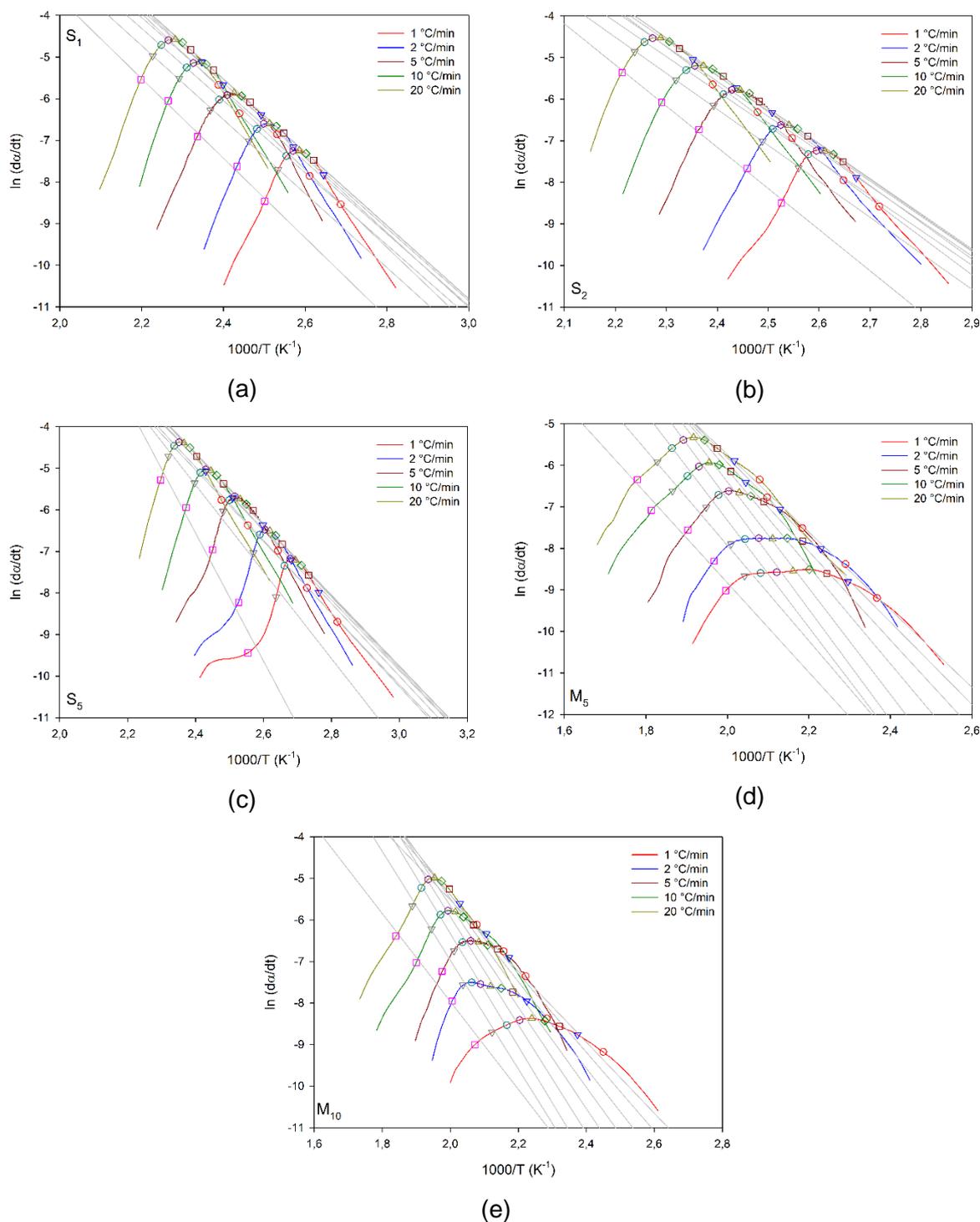


Figura 17 – Regressão linear do modelo de Friedman Isoconversional  $\ln (da/dt)$  versus  $1000/T_p$  nas taxas indicadas para as composições (a) S<sub>1</sub>, (b) S<sub>2</sub>, (c) S<sub>5</sub>, (d) M<sub>5</sub> e (e) M<sub>10</sub>.

As regressões lineares das curvas  $\ln (da/dt)$  versus  $1000/T_p$  foram extraídas em diferentes pontos de  $\alpha$  sendo eles  $\alpha = 0,11; 0,21; 0,31, 0,41, 0,51, 0,61, 0,71, 0,91$ , estas regressões estão apresentadas na Figura 17. A partir destas regressões foram obtidos os parâmetros cinéticos  $E_a(\alpha)$  e  $\ln A(\alpha)$  pelos coeficientes angulares e lineares

da reta, respectivamente, estes parâmetros estão mostrados graficamente na Figura 18, assim como a função polinomial que os representa está na Tabela 6.

Ambas as curvas dos parâmetros cinéticos  $E_a$  ( $\alpha$ ) e  $\ln A$  ( $\alpha$ ) expostas na Figura 18 apresentaram um perfil similar, pois, uma vez que de acordo com a Equação 13, o parâmetro  $\ln A$  pode ser determinado como função da  $E_a$  e da taxa de conversão. Analisando a  $E_a$  para as composições  $S_x$  na faixa de conversão variando de 0,1 a 0,9, é possível verificar duas etapas de cura distintas. Na primeira etapa – que ocorre entre 0,1 e 0,7 – a  $E_a$  é praticamente constante, podendo estar associada a facilidade da reação de cura, devido a disponibilidade dos grupos funcionais e da maior mobilidade molecular. Para a segunda etapa ( $\alpha = 0,71 - 0,90$ ) há um aumento na  $E_a$  devido as reações competitivas que promovem um aumento na viscosidade do polímero até atingir a fase sólida, e a diminuição dos grupos funcionais reativos disponíveis no sistema dificultando a reação de reticulação (Zhou *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2015; Nonahal *et al.*, 2018).

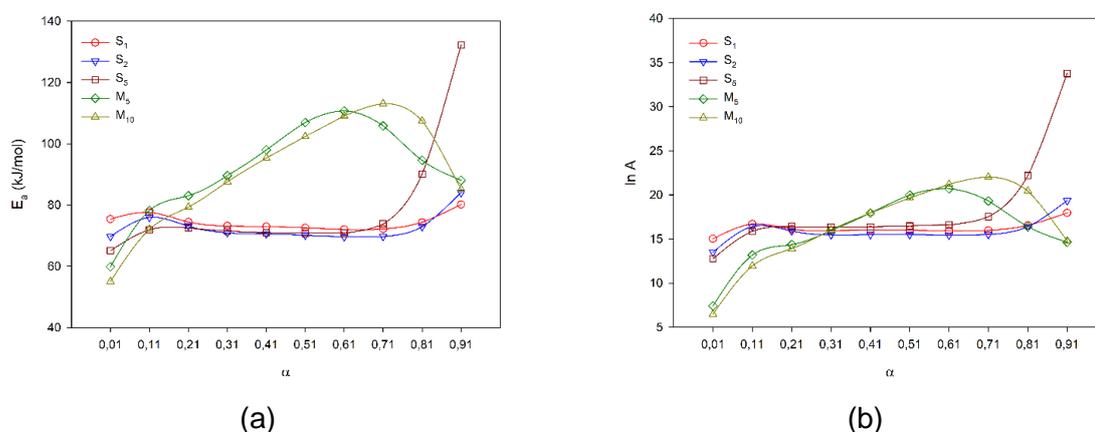


Figura 18 – Parâmetros cinéticos do modelo de Friedman Isoconversional (a)  $E_a$  versus  $\alpha$  e (b)  $\ln A$  versus  $\alpha$ .

Para as composições  $M_x$ , apesar de apresentar duas etapas em relação a curva  $E_a$  ( $\alpha$ ), estas possuem um caráter distinto das  $S_x$ . Na primeira etapa há um aumento na  $E_a$  até  $\alpha = 0,61$  e  $0,71$  – relativo as composições  $M_5$  e  $M_{10}$  – seguido de uma diminuição até  $0,90$ . Este perfil foi observado por Saeb *et al.* (2017) para o sistema DGEBA/MTHPA/EPIKURE/Casca de ovo, no qual houve um aumento na  $E_a$  ao longo de toda a faixa de conversão; de acordo com esses autores, à medida que a reação procede, há uma mudança física no epóxi transitando do estado líquido para o estado borrachoso – definido por gelificação – seguido pela mudança do estado

borrachoso para o estado sólido – denominado de vitrificação – provocando uma diminuição no volume livre, assim como a mobilidade molecular, resultando em maiores valores de  $E_a$ . Os resultados das composições sintéticas e naturais, corroboram com o perfil sigmoidal das curvas de grau de conversão relativo apresentadas na Figura 10 sugerindo que a reação de cura seja do tipo autocatalítica.

Tabela 6 – Funções  $E_a(\alpha)$  e  $\ln A(\alpha)$  das composições  $S_x$  e  $M_x$  estimadas pelo modelo de Friedman Isoconversional.

Composições	Funções
$S_1$	$E_a(\alpha) = 78,387 - 0,3598\alpha - 0,0036\alpha^2 + 0,0008\alpha^3 - 3 \cdot 10^{-5}\alpha^4 + 3 \cdot 10^{-7}\alpha^5 - 1 \cdot 10^{-9}\alpha^6$ $\ln A(\alpha) = 17,004 + 0,0594\alpha - 0,013\alpha^2 + 0,0006\alpha^3 - 1 \cdot 10^{-5}\alpha^4 + 1 \cdot 10^{-7}\alpha^5 - 3 \cdot 10^{-10}\alpha^6$
$S_2$	$E_a(\alpha) = 76,348 - 0,053\alpha - 0,0368\alpha^2 + 0,0021\alpha^3 - 5 \cdot 10^{-5}\alpha^4 + 5 \cdot 10^{-7}\alpha^5 - 2 \cdot 10^{-9}\alpha^6$ $\ln A(\alpha) = 14,328 + 50,588\alpha - 411,69\alpha^2 + 1396\alpha^3 - 2301,4\alpha^4 + 1806,2\alpha^5 + 530,34\alpha^6$
$S_5$	$E_a(\alpha) = 70,519 + 0,7888\alpha - 0,0885\alpha^2 + 0,0039\alpha^3 - 8 \cdot 10^{-5}\alpha^4 + 7 \cdot 10^{-7}\alpha^5 - 2 \cdot 10^{-9}\alpha^6$ $\ln A(\alpha) = 15,0339 + 0,2938\alpha - 0,0286\alpha^2 + 0,0024\alpha^3 - 3 \cdot 10^{-5}\alpha^4 + 2 \cdot 10^{-7}\alpha^5 - 7 \cdot 10^{-10}\alpha^6$
$M_5$	$E_a(\alpha) = 76,731 + 0,7104\alpha - 0,0303\alpha^2 + 0,0015\alpha^3 - 2 \cdot 10^{-5}\alpha^4 - 1 \cdot 10^{-7}\alpha^5 + 2 \cdot 10^{-9}\alpha^6$ $\ln A(\alpha) = 10,749 + 33,653\alpha - 142,1\alpha^2 + 328,48\alpha^3 + 29,66\alpha^4 - 732,41\alpha^5 + 494,54\alpha^6$
$M_{10}$	$E_a(\alpha) = 71,406 + 0,317\alpha + 0,0516\alpha^2 - 0,0024\alpha^3 + 5 \cdot 10^{-5}\alpha^4 - 5 \cdot 10^{-7}\alpha^5 + 2 \cdot 10^{-9}\alpha^6$ $\ln A(\alpha) = 12,273 - 0,2932\alpha + 0,0348\alpha^2 - 0,0011\alpha^3 + 2 \cdot 10^{-5}\alpha^4 - 1 \cdot 10^{-7}\alpha^5 + 4 \cdot 10^{-10}\alpha^6$

Pelas funções  $E_a(\alpha)$  e  $\ln A(\alpha)$ , os valores teóricos do modelo de Friedman Isoconversional foram estimados. A Figura 19 ilustra os valores teóricos e experimentais para o grau de conversão relativo em função da temperatura, e a Figura 20 suas discrepâncias em função do grau de conversão relativo, para as composições  $S_x$  e  $M_x$ . Um satisfatório ajuste foi obtido para todos os compostos, com erros médios inferiores a 5%, entretanto para a curva  $M_{10} - 2^\circ\text{C}/\text{min}$  houve uma diferença de 13% o que não desqualifica o modelo em razão dos desvios desta curva em função da temperatura sob diferentes taxas de aquecimento observado nas curvas de DSC da Figura 12.

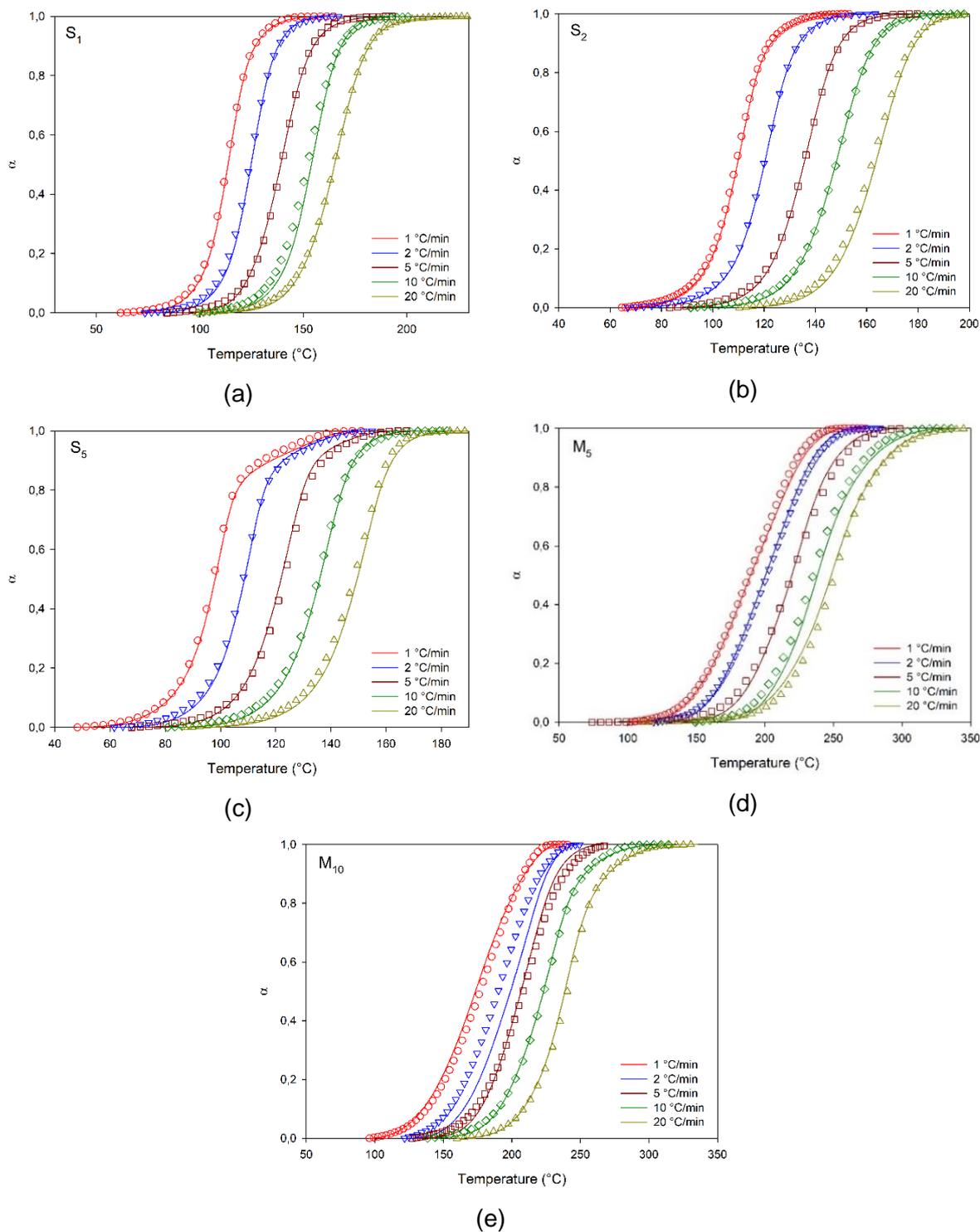


Figura 19 – Comparação entre os valores teóricos (símbolo) e experimentais (linhas) do grau de conversão relativo em função da temperatura computadas usando o modelo de Friedman Isoconversional nas taxas indicadas (a)  $S_1$ , (b)  $S_2$ , (c)  $S_5$ , (d)  $M_5$  e (e)  $M_{10}$ .

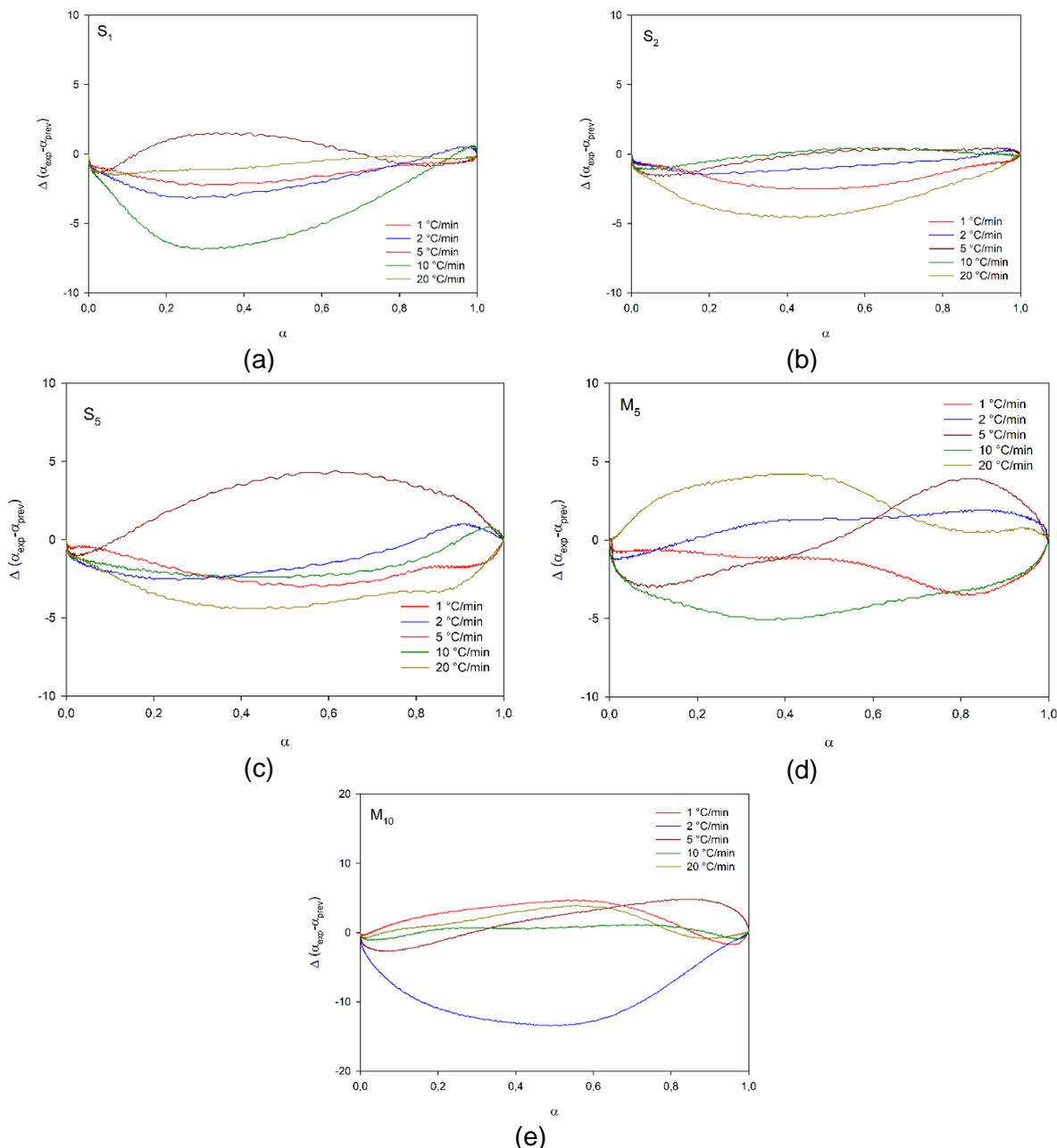


Figura 20 – Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) em função do grau de conversão relativo para o modelo de Friedman Isoconversional nas taxas de aquecimento indicadas (a)  $S_1$ , (b)  $S_2$ , (c)  $S_5$ , (d)  $M_5$  e (e)  $M_{10}$ .

#### 4.1.4.3 Modelo de Friedman autocatalítico

A determinação do mecanismo de reação de cura foi realizada a partir da regressão linear da curva  $\ln [Af(\alpha)]$  versus  $\ln(1 - \alpha)$ , estas curvas estão apresentadas na Figura 21 para as composições  $S_x$  e  $M_x$  nas taxas indicadas. Para todas as composições foi observada uma reta com um ponto de inflexão médio em  $\ln(1 - \alpha)$  de -0,4 – para o  $S_x$  – e 0,23 – para a  $M_x$ , este perfil indica que para ambos os sistemas

o mecanismo de cura é do tipo autocatalítico (Shanmugaraj e Ryu, 2012; Saeb *et al.*, 2017; Nonahal *et al.*, 2018). Nas taxas de 1 °C/min e 2 °C/min há um desvio da linearidade na faixa de -5 a -1,5 em  $\ln(1 - \alpha)$  o que pode estar associado a maior influência dos processos de difusão evidenciada nos estágios finais da reação. Para a Mx nas taxas mais baixas, um mesmo desvio foi observado, sugerindo que o sistema DGEBA:membrana também é suscetível a mudança do mecanismo cinético de cura por processos de difusão.

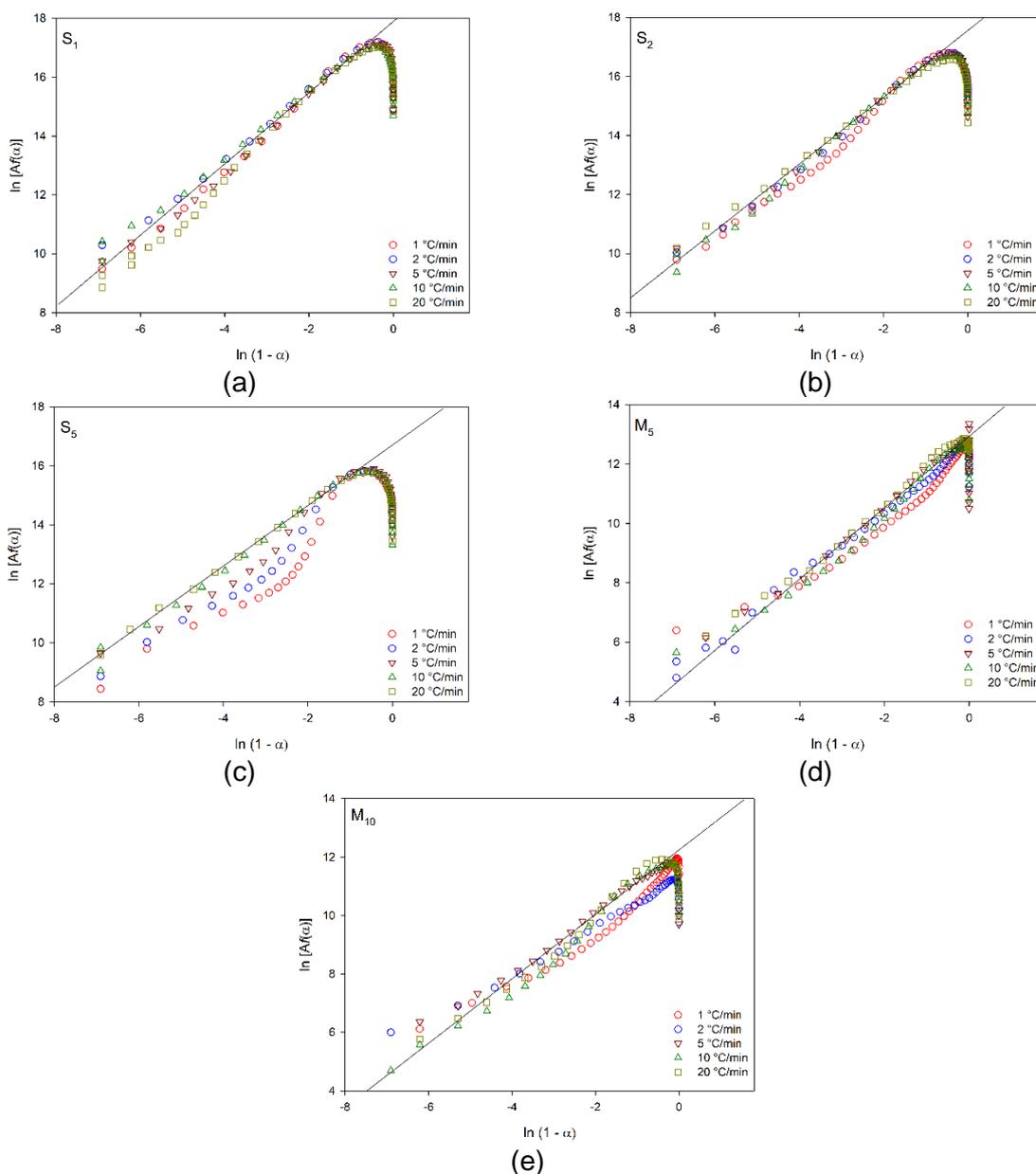


Figura 21 – Regressão linear para o modelo de Friedman  $\ln[Af(\alpha)]$  versus  $\ln(1 - \alpha)$  (a)  $S_1$ , (b)  $S_2$ , (c)  $S_5$ , (d)  $M_5$  e (e)  $M_{10}$ .

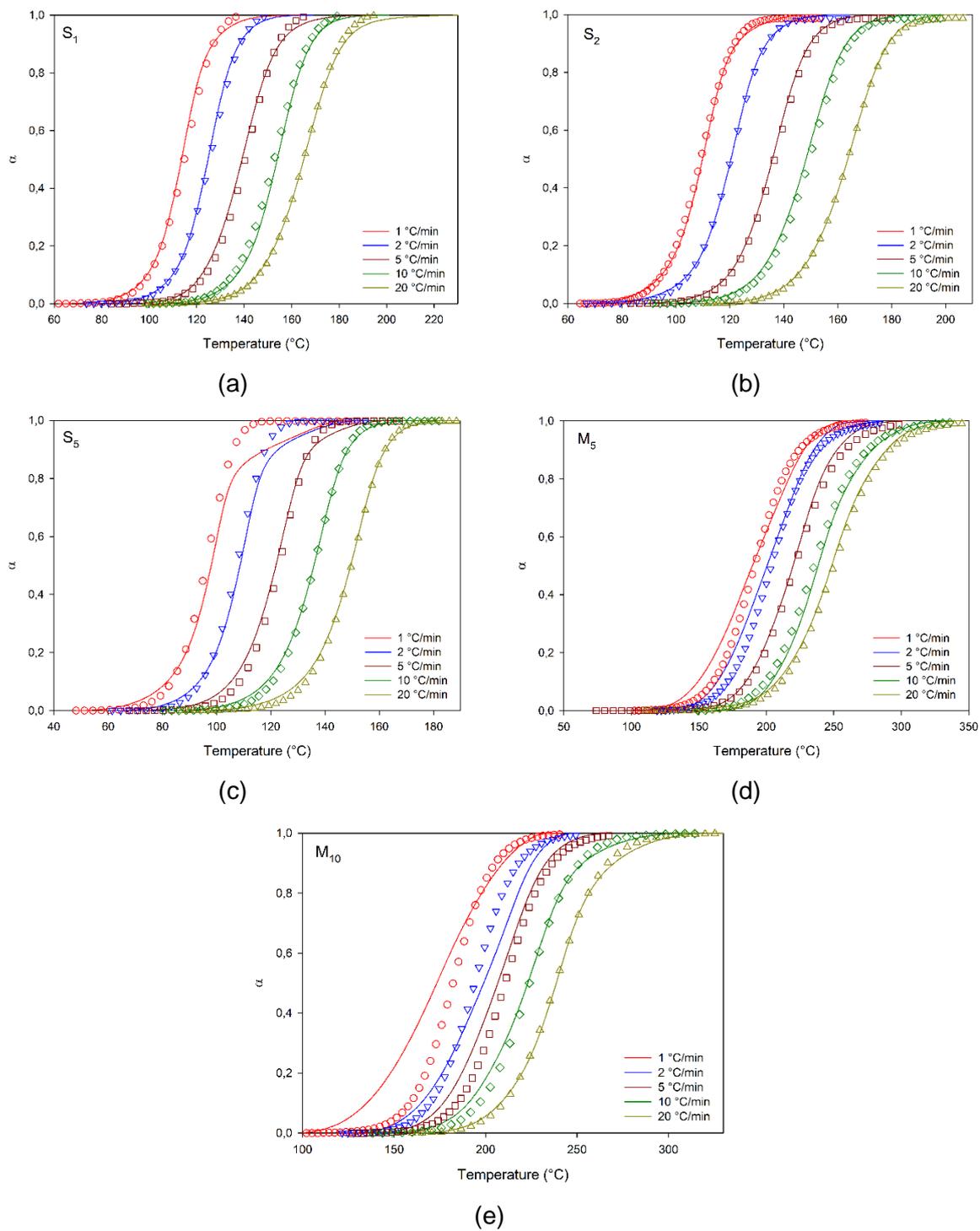


Figura 22 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) do grau de conversão relativo em função da temperatura estimada pelo modelo de Friedman autocatalítico nas taxas de aquecimento indicadas (a)  $S_1$ , (b)  $S_2$ , (c)  $S_5$ , (d)  $M_5$  e (e)  $M_{10}$ .

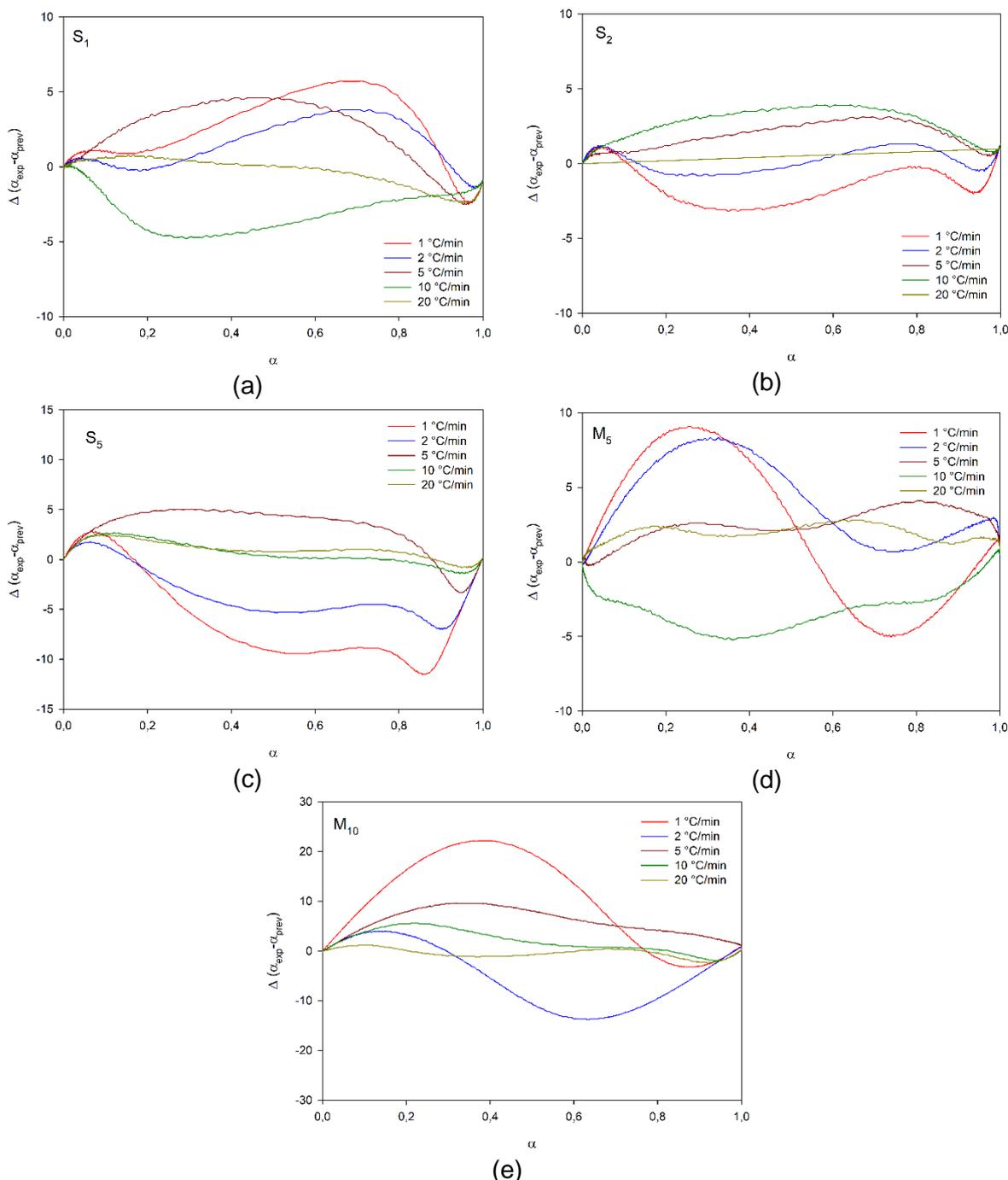


Figura 23 – Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) estimada pelo modelo de Friedman autocatalítico (a)  $S_1$ , (b)  $S_2$ , (c)  $S_5$ , (d)  $M_5$  e (e)  $M_{10}$ .

É possível estimar os parâmetros cinéticos  $E_a$ ,  $\ln A$  e  $n+m$  a partir dos coeficientes lineares e angulares na porção linear da reta  $\ln[Af(\alpha)]$  versus  $\ln(1 - \alpha)$  que ocorre numa faixa média de -6 até 0,4 em  $\ln(1 - \alpha)$ . A partir destes parâmetros foi possível calcular os valores teóricos para o modelo de Friedman autocatalítico. A comparação desses valores teóricos com os experimentais em função da temperatura e a sua discrepância em função do grau de conversão relativo estão ilustradas na

Figura 22 e Figura 23. No geral, para todas as curvas os valores teóricos apresentaram um bom ajuste com erros inferiores a 10%, em ressalva as composições S<sub>5</sub> e M<sub>10</sub> – na taxa de 1 °C/min – que resultaram em erros de 12% e 23% respectivamente. Possivelmente, nesta taxa há uma mudança no mecanismo de cura por processos de difusão, assim como visto na Figura 21, havendo portanto uma mudança mais acentuada na E<sub>a</sub>, corroborado pela Figura 18.

#### 4.1.4.4 Modelo de Málek

Para a comprovação dos mecanismo de cura associada a reação da resina S<sub>x</sub> e M<sub>x</sub> o perfil das curvas das funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  do modelo Málek, assim como seus pontos máximos  $\alpha_m$  e  $\alpha_p$ , foram consideradas e estão ilustradas na Figura 24. Para ambos os sistemas, os curvas apresentaram um perfil côncavo e estão de acordo com o critério  $0 < \alpha_m < \alpha_p \neq 0,632$ , indicando que a cura desses sistemas é do tipo autocatalítica, assim como verificado pelo modelo de Friedman autocatalítico (Román *et al.*, 2012; Zabihi *et al.*, 2012a; Zheng *et al.*, 2015).

A partir do parâmetro  $\alpha_m$  foi possível estimar a regressão linear  $\ln[da/dt \cdot e^{(E_a/RT)}]$  versus  $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$  do modelo de Málek para o cálculo dos parâmetros cinéticos  $\ln A$  e  $n + m$  a partir dos coeficientes lineares e angulares, Figura 25. Assim como a regressão linear de Friedman autocatalítico, a regressão de Málek apresentou uma reta com um ponto de inflexão indicando que o mecanismo de cura das resinas S<sub>x</sub> e M<sub>x</sub> é do tipo autocatalítico. Além disso as composições S<sub>2</sub>, S<sub>5</sub>, M<sub>5</sub> e M<sub>10</sub> apresentaram desvios nas taxas de aquecimento mais baixas (1 °C/min e 2 °C/min), conforme previamente observado pelo modelo de Friedman autocatalítico.

Devido ao modelo de Málek não permitir estimar a E<sub>a</sub>, estes valores foram estimados pelo modelo de Friedman isoconversional no intuito de obter uma maior precisão. Além da E<sub>a</sub> os valores teóricos de Málek foram obtidos pelo parâmetro determinado a partir do ponto máximo de  $y(\alpha)$ ,  $\alpha_m$ . A comparação entre os valores teóricos e experimentais do grau de conversão relativo em função da temperatura, assim como sua discrepância em função do grau de conversão relativo, estão expostas na Figura 26 e Figura 27. Para este modelo, todos os sistemas apresentaram um bom ajuste, com discrepância máxima de 12% para a composição S<sub>5</sub>. Apesar da regressão linear de Málek, Figura 25, ter apresentado um desvio, assim como o

modelo de Friedman autocatalítico, a utilização de uma  $E_a(\alpha)$  permitiu uma minimização do erro. Principalmente nos estágios finais da cura em baixas taxas de aquecimento, nos quais há uma atuação maior dos processos de difusão.

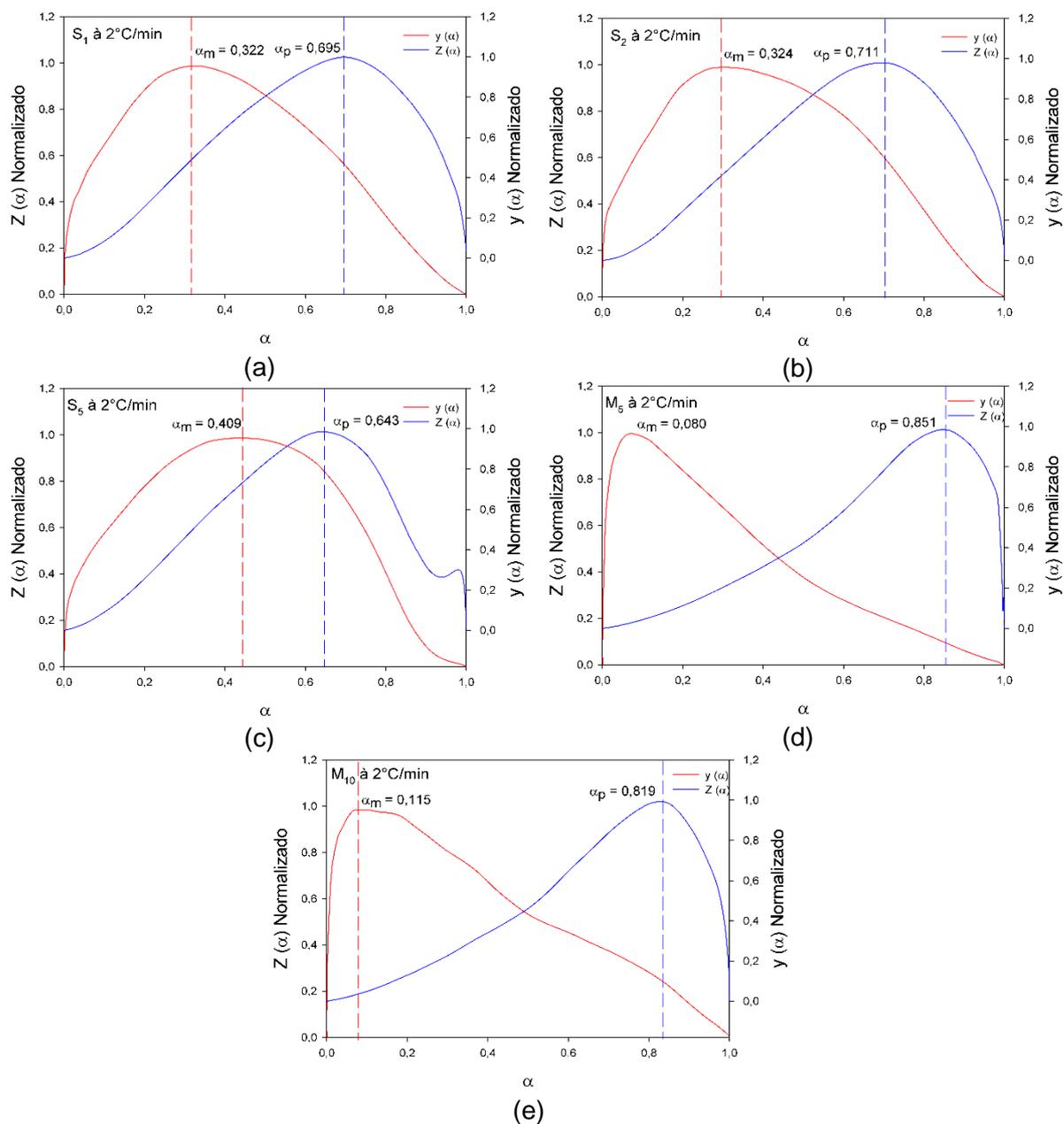


Figura 24 – Funções de Málek  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  na taxa de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  (a)  $S_1$ , (b)  $S_2$ , (c)  $S_5$ , (d)  $M_5$  e (e)  $M_{10}$ .

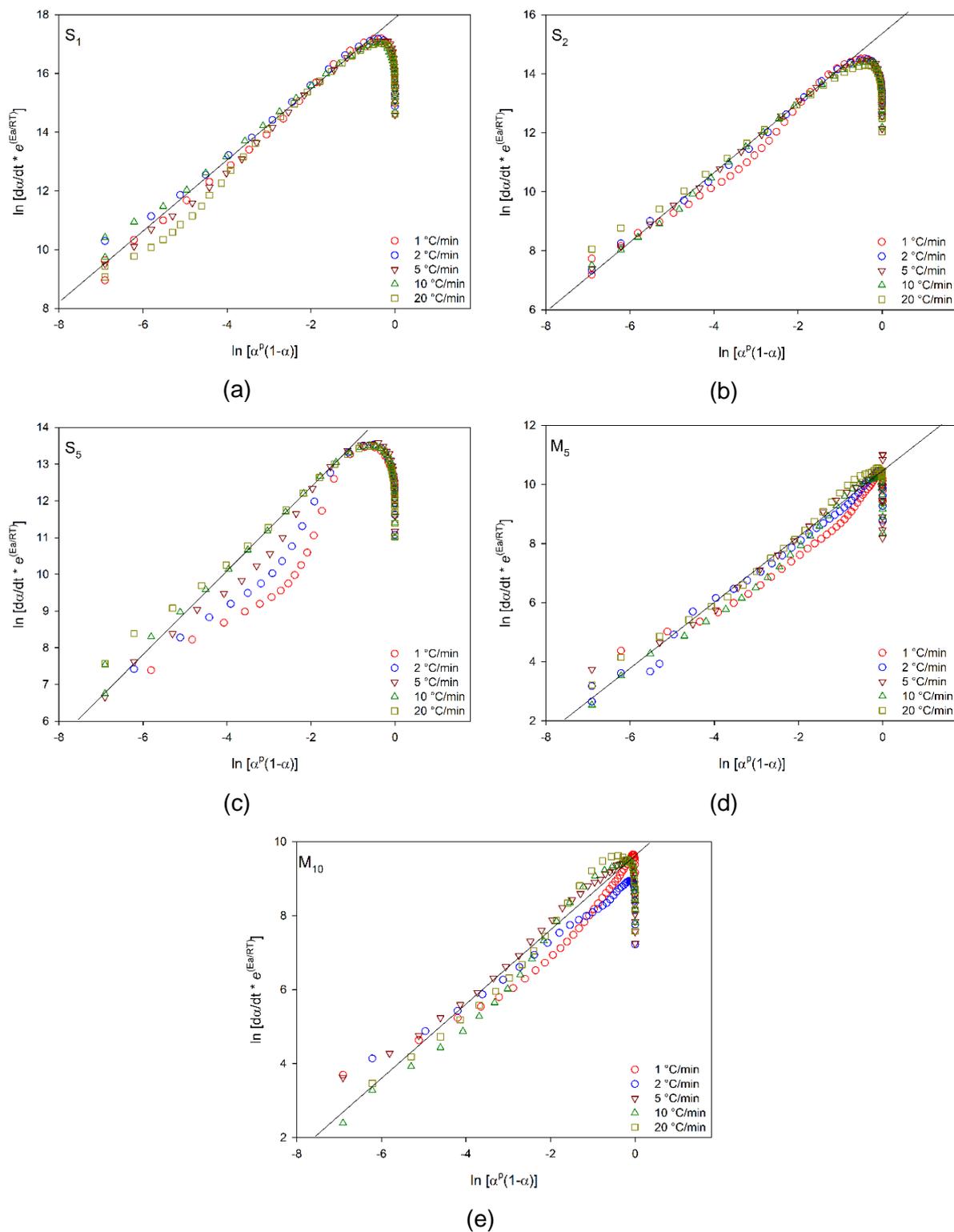


Figura 25 – Regressão linear para o modelo de Málek  $\ln[da/dt \cdot e^{(E_a/RT)}]$  versus  $\ln[a^p(1-a)]$  (a)  $S_1$ , (b)  $S_2$ , (c)  $S_5$ , (d)  $M_5$  e (e)  $M_{10}$ .

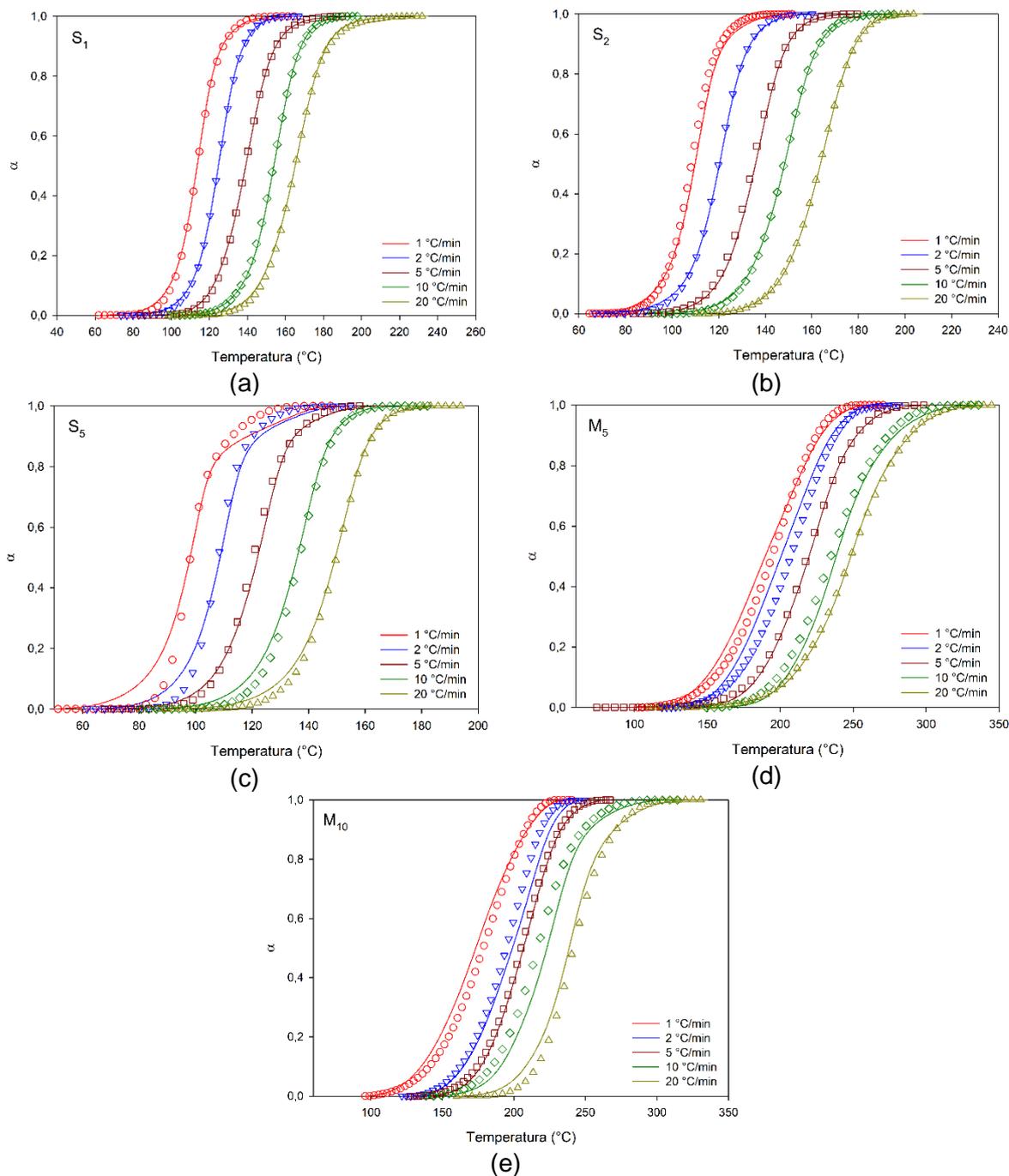


Figura 26 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) do grau de conversão relativo em função da temperatura estimados pelo modelo de Málek nas taxas de aquecimento indicadas (a)  $S_1$ , (b)  $S_2$ , (c)  $S_5$ , (d)  $M_5$  e (e)  $M_{10}$ .

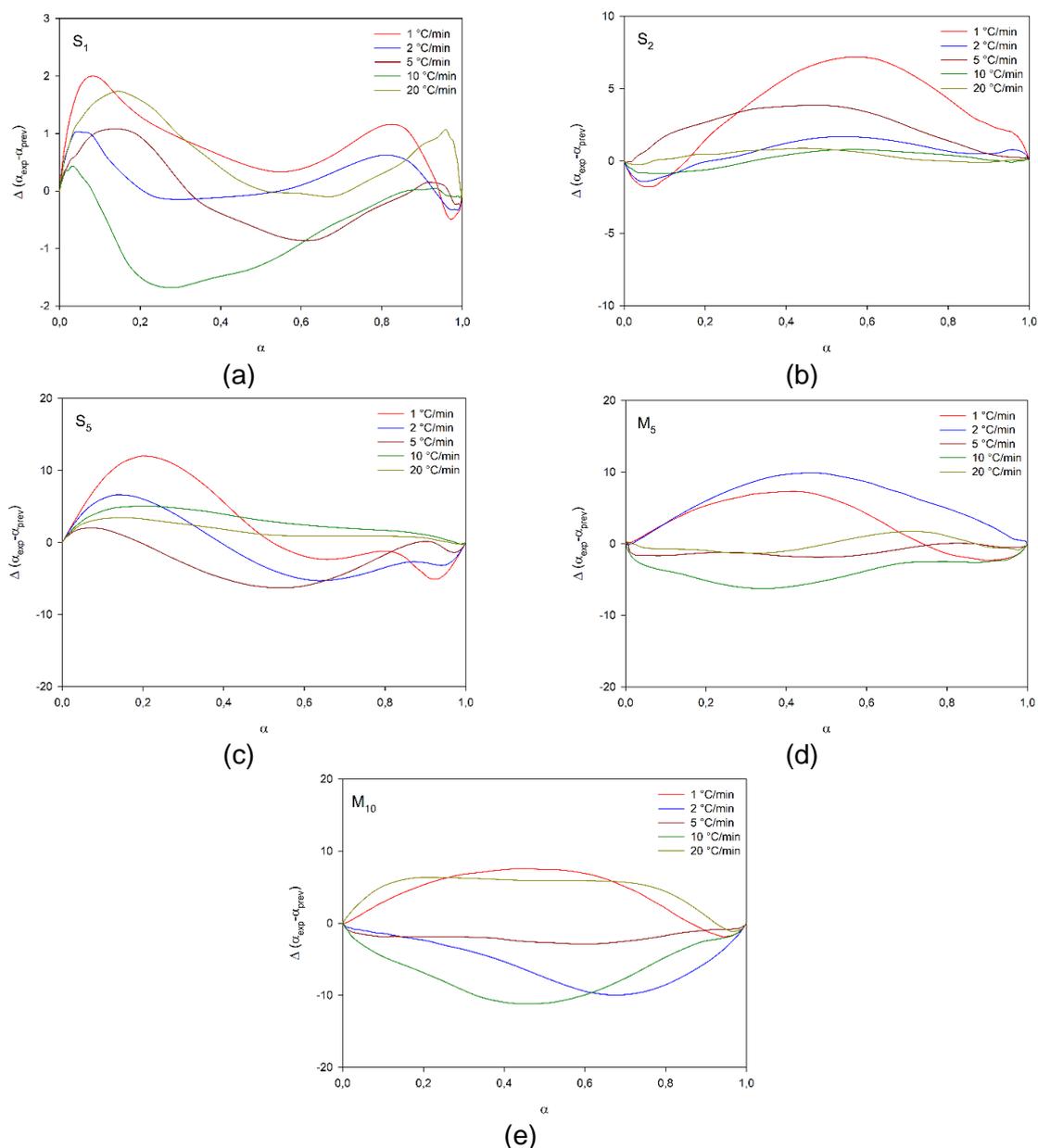


Figura 27 – Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) em função do grau de conversão relativo estimados pelo modelo de Málek (a) S<sub>1</sub>, (b) S<sub>2</sub>, (c) S<sub>5</sub>, (d) M<sub>5</sub> e (e) M<sub>10</sub>.

A avaliação da cinética de cura da resina DGEBA usando o modelo de Málek já foi aplicada por alguns pesquisadores. Zheng *et al.* (2015) realizaram a análise cinética de cura do sistema DGEBA/4,4'-metilenodianilina/nanotubos de carbono em multicamadas (MWCNT), foi observado que todos os compósitos investigados nas taxas de aquecimento empregadas resultaram em valores de  $0 < \alpha_m < \alpha_p \neq 0,632$ , indicando a reação do tipo autocatalítica. Desta forma, os valores experimentais e teóricos apresentaram um bom ajuste. Zabihi *et al.* (2012a) estudaram a cinética de cura do compósito DGEBA/dendrímeros de polipropilenoamina octaamina/óxido de

ferro II, pelas funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  os pontos máximos médios de  $\alpha_m$  e  $\alpha_p$  foram obtidos e apresentaram valores de 0,31 e 0,51, caracterizando uma reação autocatalítica. Os valores teóricos e experimentais resultaram num bom ajuste validando o modelo na descrição dos sistemas estudados.

#### 4.1.4.5 Comparação dos modelos cinéticos de cura

Os parâmetros cinéticos dos diferentes modelos para as composições  $S_x$  e  $M_x$  estão inseridos na Tabela 7. Para todas as composições o parâmetro  $n + m$  apresentou valores superiores a 1 indicando que a cura é complexa e segue o mecanismo de reação autocatalítica. Pelos modelos Kissinger e Friedman autocatalítico o aumento do catalisador DEH 35 resultou numa diminuição na  $E_a$  de 4,5 kJ/mol para  $S_2$  e 10,99 kJ/mol para a  $S_5$ . Estes resultados corroboram com a facilidade da reação de cura na composição  $S_5$  observado pela diminuição em sua temperatura de cura; para o sistema  $M_x$  estes resultaram num aumento máximo na  $E_a$  de 29,85 kJ/mol quando comparada com as  $S_x$ . No modelo de Friedman Isoconversional a  $E_a$  da  $M_{10}$  é ligeiramente maior que a  $M_5$  (0,20 kJ/mol), enquanto que o fator pré-exponencial da  $M_{10}$  apresentou um aumento em 0,76 indicando que há uma maior suscetibilidade de choque entre os grupos funcionais reativos, sugerindo então que a cura ocorre mais rapidamente que a composição  $M_5$  assim como observado pelas curvas de DSC.

Com o intuito de selecionar o modelo mais adequado para descrever a cura dos sistemas investigados, foram comparadas as curvas teóricas e experimentais de  $da/dt$  em função da temperatura, Figura 28, e a discrepância do grau de conversão relativo em função do grau de conversão relativo, Figura 29, dos modelos estudados neste trabalho. Para as composições com catalisador DEH 35 na taxa de aquecimento de 5 °C/min, todos os modelos apresentaram um bom ajuste com uma discrepância inferior a 5%, com exceção do modelo de Kissinger que resultou num erro aproximado de 15% – em  $S_2$  –. Como discutido anteriormente, os modelos isoconversionais por métodos de integração, como o modelo de Kissinger, possuem uma limitação em descrever sistemas com uma  $E_a$  constante. Entretanto, foi observado no modelo de Friedman Isoconversional, Figura 18, que a reação de cura com o catalisador sintético apresentou duas etapas, sendo uma praticamente constante nos estágios iniciais da

reação e uma com perfil ascendente no fim da cura. Esta variação na  $E_a$  justifica a inadequação do modelo de Kissinger.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos das composições  $S_x$  e  $M_x$ .

Composições		Kissinger	Friedman Isoconversional <sup>2</sup>	Friedman Autocatalítico	Málek
S <sub>1</sub>	$E_a$ (kJ/mol)	74,37	73,76	77,70	73,76
	$\ln A$	16,13	16,21	17,85	18,31
	n+m	-	-	1,62	1,94
	R <sup>2</sup>	0,9104	0,9963	0,9976	-
S <sub>2</sub>	$E_a$ (kJ/mol)	71,34	71,93	70,47	71,93
	$\ln A$	15,38	15,89	15,98	15,68
	n+m	-	-	1,61	1,90
	R <sup>2</sup>	0,8993	0,9961	0,9989	-
S <sub>5</sub>	$E_a$ (kJ/mol)	69,87	76,95	66,71	76,95
	$\ln A$	15,62	18,09	15,69	15,62
	n+m	-	-	1,60	3,03
	R <sup>2</sup>	0,8716	0,9955	0,9979	-
M <sub>5</sub>	$E_a$ (kJ/mol)	73,31	96,40	95,25	96,40
	$\ln A$	12,13	17,32	17,78	10,80
	n+m	-	-	1,86	1,41
	R <sup>2</sup>	0,9824	0,9949	0,9968	-
M <sub>10</sub>	$E_a$ (kJ/mol)	76,95	96,60	96,56	96,60
	$\ln A$	13,22	18,08	18,89	10,10
	n+m	-	-	1,79	1,14
	R <sup>2</sup>	0,9329	0,9937	0,9928	-

Para os sistemas com a membrana como catalisador, esta mesma tendência foi observada. Apesar de que o modelo de Kissinger apresentou um bom ajuste para a taxa de aquecimento 5 °C/min com uma diferença entre os valores teóricos e experimentais menor que 10%, foi observado na Figura 16 que em taxas mais baixas este modelo não é adequado. Sendo assim, neste estudo os modelos Friedman isoconversional, Friedman autocatalítico e Málek são adequados para a descrição da reação de cura das resinas  $S_x$  e  $M_x$ .

A não conformidade dos modelos isoconversionais por métodos de integração foi verificada por (Zhou *et al.* (2005)) no estudo comparativo entre o modelo de Ozawa e modelo de Friedman autocatalítico para descrever a cinética de cura do sistema

DGEBA/2-etil-4-metilimidazola/carborundum. Devido a determinação de uma  $E_a$  constante, o modelo de Ozawa não foi representativo para descrever os resultados experimentais, uma vez que o segundo modelo resultou numa  $E_a$  decrescente ao longo da faixa de conversão. De forma contrária, Friedman apresentou um bom ajuste com baixos erros. No entanto, este erro aumentou em baixas taxas de aquecimento, pois nelas fica mais evidente a mudança do controle da reação por processos de difusão.

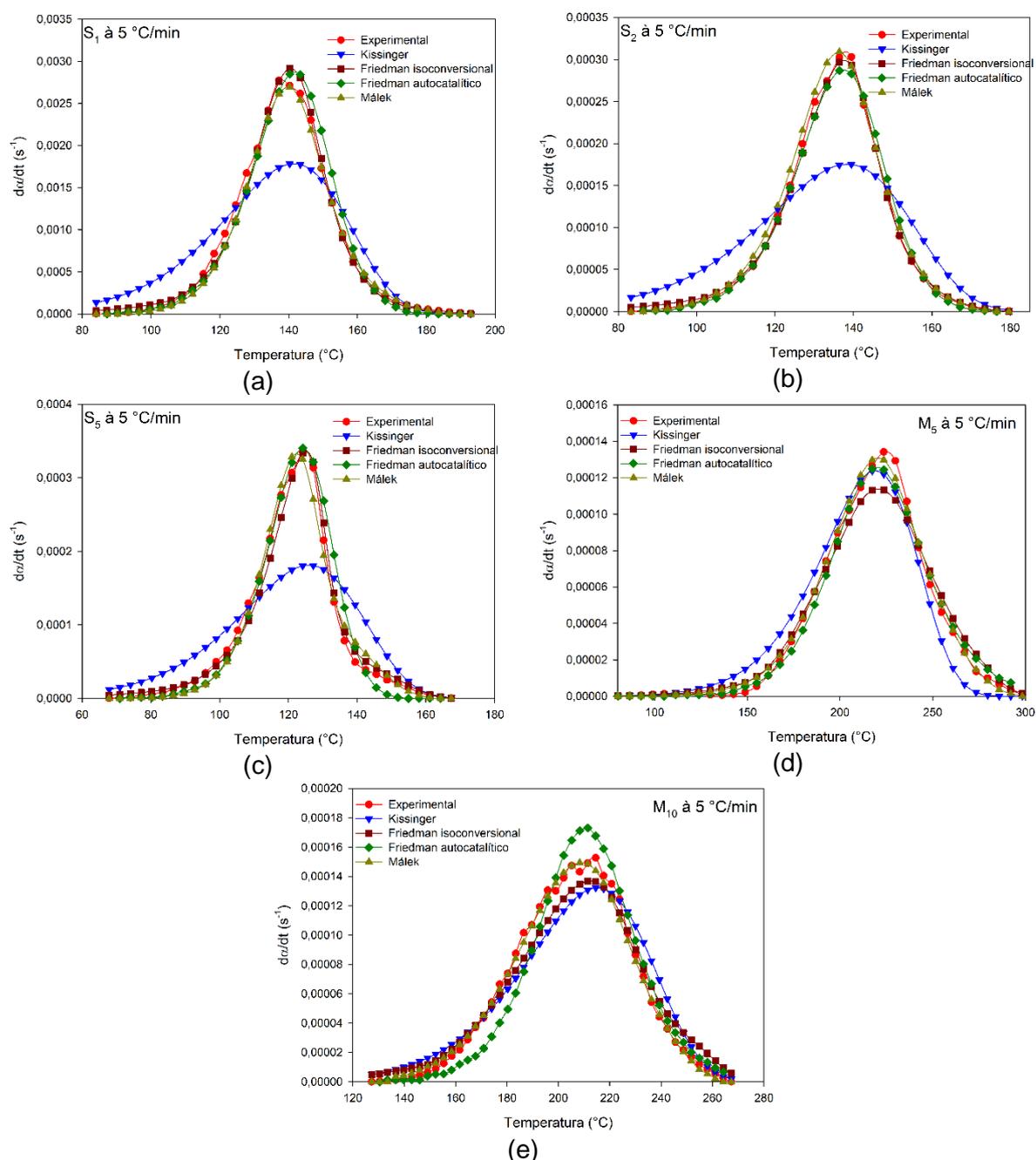


Figura 28 – Comparação entre os valores experimentais e teóricos de  $da/dt$  versus temperatura diferentes modelos sob a taxa de 5 °C/min (a)  $S_1$ , (b)  $S_2$ , (c)  $S_5$ , (d)  $M_5$  e (e)  $M_{10}$ .

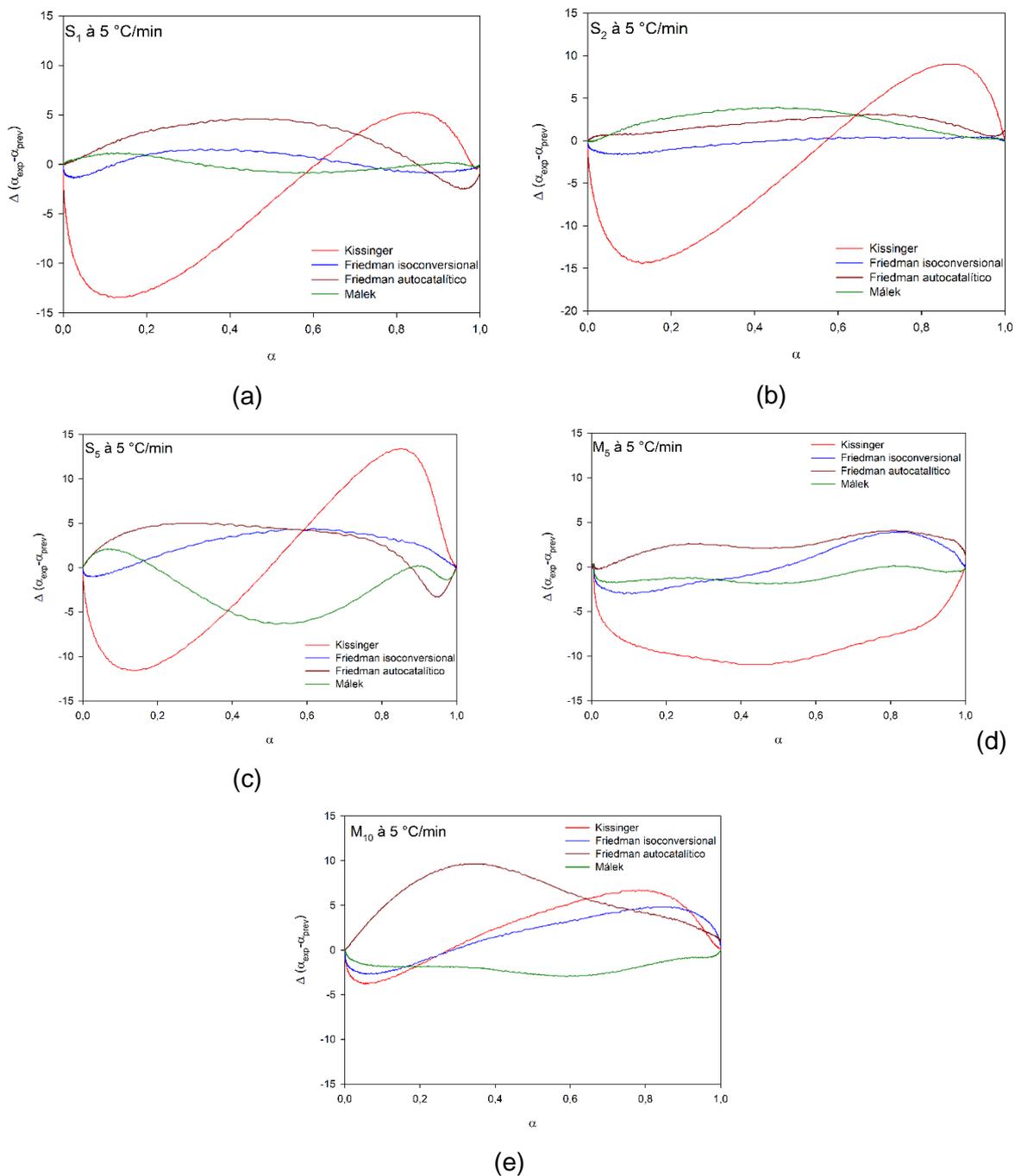


Figura 29 – Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) em função do grau de conversão relativo para diferentes modelos sob a taxa de 5 °C/min (a)  $S_1$ , (b)  $S_2$ , (c)  $S_5$ , (d)  $M_5$  e (e)  $M_{10}$ .

#### 4.1.5 ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA

#### 4.1.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Figura 30 ilustra as curvas de TGA e taxa de decomposição para as composições  $S_x$ ,  $E_{10}$ ,  $EM_{10}$  e  $M_{10}$ . Para a composição  $S_0$ , assim como as com casca de ovo ( $E_{10}$  e  $EM_{10}$ ), quatro etapas de decomposição foram observadas. Baseado na faixa de degradação das matérias-primas pode-se atribuir as primeiras duas etapas à decomposição do MTHPA e DEH 35, seguido da degradação da resina epóxi não curada, uma vez que na ausência de catalisador a reação de cura ocorre em temperaturas próximas a temperatura de degradação, logo parte dos reagentes são decompostos termicamente antes do processo de reticulação (Criado *et al.*, 1989; Montserrat *et al.*, 1995). A terceira etapa está associada a degradação de uma fase reticulada do epóxi com baixa densidade de reticulação ( $v_c$ ), confirmando a ineficácia da reação de cura em sistemas sem catalisador (Loos *et al.*, 2008). Por fim, a quarta etapa é atribuída à liberação de resíduo de carbono – gerado ao fim da degradação do epóxi – em  $CO_2$ , devido à atmosfera de oxigênio empregada na análise (Criado *et al.*, 1989; Zabihi *et al.*, 2011; Qu *et al.*, 2017).

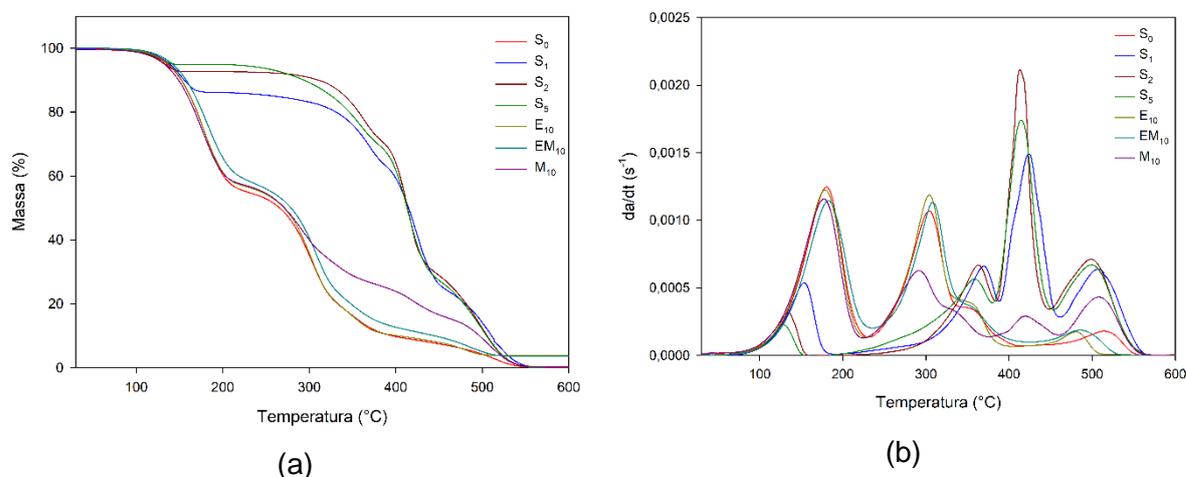


Figura 30 – (a) Curvas de TGA. (b) Taxas de decomposição ( $da/dt$ ) para as composições  $S_x$ ,  $E_{10}$ ,  $EM_{10}$  e  $M_{10}$  na taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Com a adição do catalisador sintético DEH 35, quatro etapas de perda de massa foram observadas. Assim como as composições sem DEH 35, a primeira etapa de decomposição pode estar associada a decomposição do MTHPA e DEH 35. No entanto, Meadows *et al.* (2016) reportaram que a reação de cura de epóxi:anidrido:catalisador libera hidroxila como subproduto, sendo volatilizado na mesma faixa de temperatura que o reticulante. Após a cura, duas etapas de decomposição são observadas sendo características do epóxi reticulado de menor  $v_c$

e de maior  $v_c$ . A última etapa corresponde à liberação de  $\text{CO}_2$  pela reação do resíduo de carbono com  $\text{O}_2$  (Montserrat *et al.*, 1995; Delor-Jestin *et al.*, 2006; Loos *et al.*, 2008). Diferentemente das composições  $S_0$ ,  $E_{10}$  e  $EM_{10}$ , as composições com catalisador sintético apresentam uma perda de massa associada a uma fase de maior  $v_c$ , o que sugere que uma maior proporção de epóxi tenha participado das reações de reticulação.

Tabela 8 – Parâmetros termogravimétricos dos compostos de epóxi.

		$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_5$	$E_{10}$	$EM_{10}$	$M_{10}$
Decomposição MTHPA e DEH 35	$T_0$ (°C)	30	30	30	30	30	30	30
	$T_f$ (°C)	231	192	175	160	226	233	224
	Perda de Massa (%)	45,0	13,6	7,3	5,1	43,3	43,7	42,6
	$d_{max}$ ( $10^{-3} \cdot s^{-1}$ )	1,24	0,53	0,31	0,22	1,22	1,14	1,16
Degradação do epóxi não reticulado	$T_0$ (°C)	231	-	-	-	233	233	224
	$T_f$ (°C)	345	-	-	-	345	345	323
	Perda de Massa (%)	37,5	-	-	-	35,6	36,8	23,4
	$d_{max}$ ( $10^{-3} \cdot s^{-1}$ )	1,06	-	-	-	1,19	1,13	0,61
Degradação do epóxi de menor $v_c$	$T_0$ (°C)	345	192	175	160	345	345	323
	$T_f$ (°C)	416	388	384	380	422	422	377
	Perda de Massa (%)	8,6	23,0	22,2	25,3	11,2	10,8	8,0
	$d_{max}$ ( $10^{-3} \cdot s^{-1}$ )	0,31	0,66	0,67	0,57	0,38	0,34	0,32
Degradação do epóxi de maior $v_c$	$T_0$ (°C)	-	388	384	380	-	-	377
	$T_f$ (°C)	-	462	448	453	-	-	460
	Perda de Massa (%)	-	39,7	41,6	42,9	-	-	10,6
	$d_{max}$ ( $10^{-3} \cdot s^{-1}$ )	-	1,49	2,10	1,74	-	-	0,30
Decomposição do carbono	$T_0$ (°C)	416	462	448	453	422	422	460
	$T_f$ (°C)	570	575	578	582	545	545	582
	Perda de Massa (%)	8,9	23,7	28,6	26,7	5,9	6,1	15,4
	$d_{max}$ ( $10^{-3} \cdot s^{-1}$ )	0,17	0,63	0,71	0,67	0,18	0,19	0,43
	$T_{0.05}$ (°C)	137	140	133	138	137	145	132
	$T_{0.5}$ (°C)	266	415	414	413	271	283	271
	$T_{max}$ (°C)	529	543	536	538	489	512	540

$T_0$  Temperatura inicial de decomposição.  $T_f$  Temperatura final de decomposição.  $d_{max}$  Taxa máxima de degradação na temperatura de pico de cada etapa.  $T_{0.05}$  Temperatura de degradação em 5% de conversão.  $T_{0.05}$  Temperatura de degradação em 5% de conversão.  $T_{max}$  Temperatura máxima de degradação.

Para a composição M<sub>10</sub> cinco etapas de degradação foram observadas. Conforme as composições sem catalisador sintético – S<sub>0</sub>, E<sub>10</sub> e EM<sub>10</sub> –, as três primeiras etapas estão associadas a decomposição do MTHPA e DEH 35, degradação da resina epóxi e degradação do epóxi de menor v<sub>c</sub>. No entanto, similarmente as composições com catalisador sintético, as duas últimas etapas estão relacionadas a degradação do epóxi de maior densidade de reticulação e liberação do resíduo de carbono. Isto sugere que o perfil de perda de massa das composições com a membrana é intermediário às composições sem catalisador e com catalisador sintético, o que é um indício que a reação de reticulação para a composição M<sub>10</sub> seja ligeiramente melhor que a composição S<sub>0</sub>.

Pela integração das curvas de TGA foi possível estimar os parâmetros de degradação das diferentes composições de epóxi, tais valores estão dispostos na Tabela 8. Em comparação a composição S<sub>0</sub> para a degradação do epóxi não reticulado as composições E<sub>10</sub> e EM<sub>10</sub> apresentaram uma diminuição da perda de massa em 1,9% e 0,7%. Por outro lado, a composição M<sub>10</sub> apresentou uma diminuição de 14,1%. Para a fase do epóxi de menor v<sub>c</sub>, E<sub>10</sub> e EM<sub>10</sub> obtiveram um aumento na perda de massa de 2,6% e 2,2%.

Em relação à taxa de decomposição, d<sub>max</sub>, o composto M<sub>10</sub>, de maneira geral apresenta menores valores, e embora em algumas etapas de degradação, estas sejam iniciadas para M<sub>10</sub> em temperaturas inferiores, a velocidade com a qual procedem é mais lenta conforme os resultados de d<sub>max</sub> apresentados na Tabela 5, contribuindo para melhor estabilidade térmica de M<sub>10</sub>.

À respeito da temperatura de degradação das três primeiras etapas, as composições S<sub>0</sub>, E<sub>10</sub> e EM<sub>10</sub> apresentaram um comportamento similar. Em contraste, a composição M<sub>10</sub> possui uma menor estabilidade térmica com uma diferença de temperaturas iniciais de degradação de 7 °C e 22 °C, na segunda e terceira etapa respectivamente, em comparação a composição S<sub>0</sub>. Na etapa de decomposição do resíduo de carbono, a composição com membrana apresenta uma maior estabilidade térmica em comparação as composições S<sub>0</sub>, E<sub>10</sub>, EM<sub>10</sub> com uma diferença de aproximadamente 37 °C em T<sub>0</sub> e T<sub>f</sub> quando comparado aos sistemas com casca de ovo. Isto se dá, devido da maior rigidez da rede da M<sub>10</sub>, pois apresentou uma maior fração reticulada em comparação a composição sem catalisador e com casca de ovo.

Tais resultados são um indício que a casca de ovo afeta positivamente a reação de cura, assim como reportado anteriormente na literatura (Ji *et al.*, 2009; Saeb

*et al.*, 2018; Souza *et al.*, 2019). No entanto, a casca de ovo não é capaz de atuar individualmente como catalisador, pois a reticulação ocorre simultaneamente ou após a degradação dos reagentes. Por outro lado, dentre as estruturas estudadas a membrana da casca de ovo se sobressai, principalmente nos estágios finais da degradação.

Para as composições com catalisador DEH 35, o aumento do teor de catalisador provocou uma diminuição de 39,9% na etapa de decomposição do MTHPA e DEH 35, e proporcionou um aumento de 6,7%, na perda de massa do epóxi reticulado de menor  $v_c$ , quando comparadas as composições  $S_0$  e  $S_5$ , o que sugere que o aumento do catalisador promove uma maior participação do reticulante na reação de reticulação antes de ele ser decomposto termicamente. No entanto, o efeito do aumento do teor de DEH 35 provocou uma diminuição na temperatura de degradação, tal fenômeno também foi observado por (Montserrat *et al.*, 1995) em sistemas de epóxi:anidrido:dimetilbenzilamine.

Estudos cinéticos foram conduzidos para elucidar os efeitos dos catalisadores sintéticos e naturais na degradação da resina epóxi antes do processo de cura – nos processos físicos e mecanísticos –; e para comprovação de quais catalisadores tornam o sistema suscetível ao processo de degradação.

#### 4.1.7 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO POR TGA

##### 4.1.7.1 Modelo de Kissinger

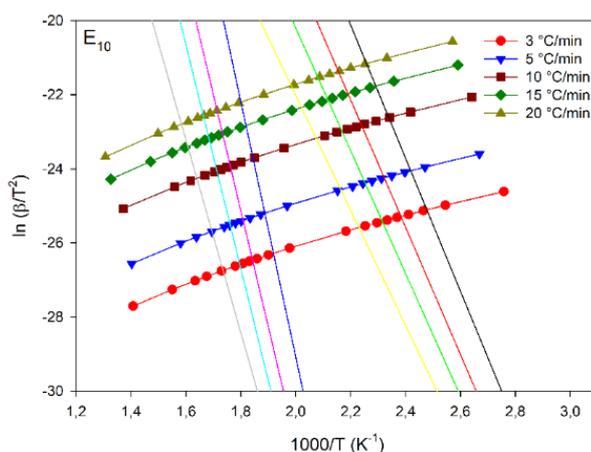


Figura 31 – Regressão linear do modelo de Kissinger  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1000/T$  nas taxas indicadas para a composição  $E_{10}$ .

A Figura 31 ilustra a regressão linear do modelo de Kissinger  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1000/T$  para a composição E<sub>10</sub>. A regressão apresentou uma boa linearidade para maioria das faixas de conversão analisadas, o que é conferido pelo  $R^2 = 0,9899$ . A partir da regressão é possível estimar a função para energia de ativação [ $E_a(\alpha)$ ] e o fator pré-exponencial [ $A(\alpha)$ ] em função do grau de conversão relativo. A partir dos parâmetros cinéticos é possível estimar os valores teóricos das curvas de TGA.

A comparação entre os valores teóricos e experimentais da massa em função da temperatura, para a composição E<sub>10</sub>, assim como a sua discrepância em função da massa, estão demonstrados na Figura 32 e Figura 33 respectivamente. De maneira geral o modelo de Kissinger foi ineficaz para descrever o processo completo de degradação, assim como as etapas de degradação analisadas individualmente em todas as composições. Isto é melhor observado na Figura 32, onde o ajuste entre os valores teóricos e experimentais não é adequado, resultando uma discrepância máxima de 15% para a curva total e -12% para a etapa de degradação do epóxi de menor  $v_c$ . Lee *et al.* (2006) associam o erro do modelo de Kissinger devido à dificuldade de correlação do modelo em etapas de degradação que possuam picos de DTG largos.

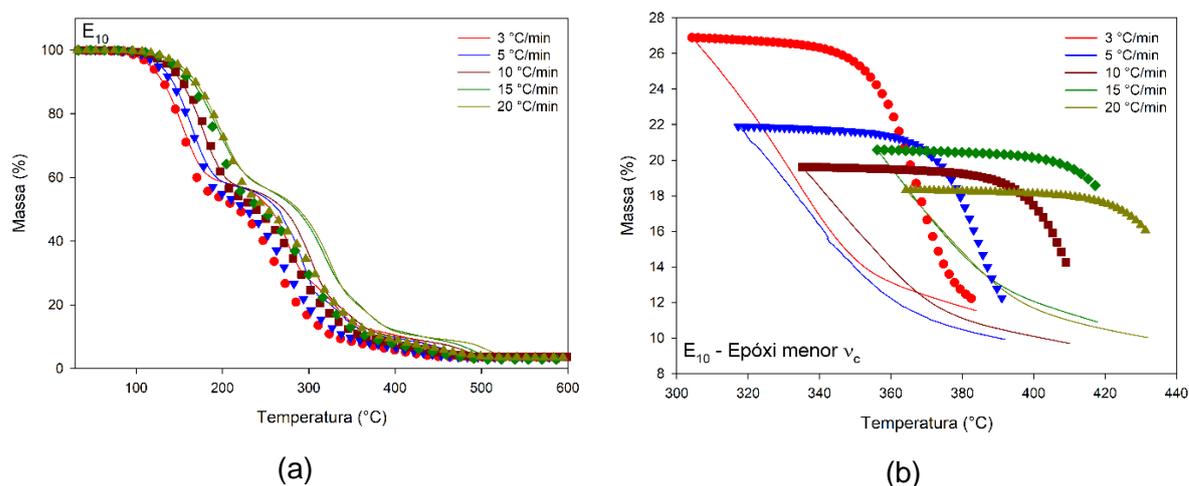


Figura 32 - Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura estimados a partir do modelo de Kissinger para a composição E<sub>10</sub> em diferentes taxas de aquecimento (a) decomposição total do epóxi, (b) degradação do epóxi de menor  $v_c$ .

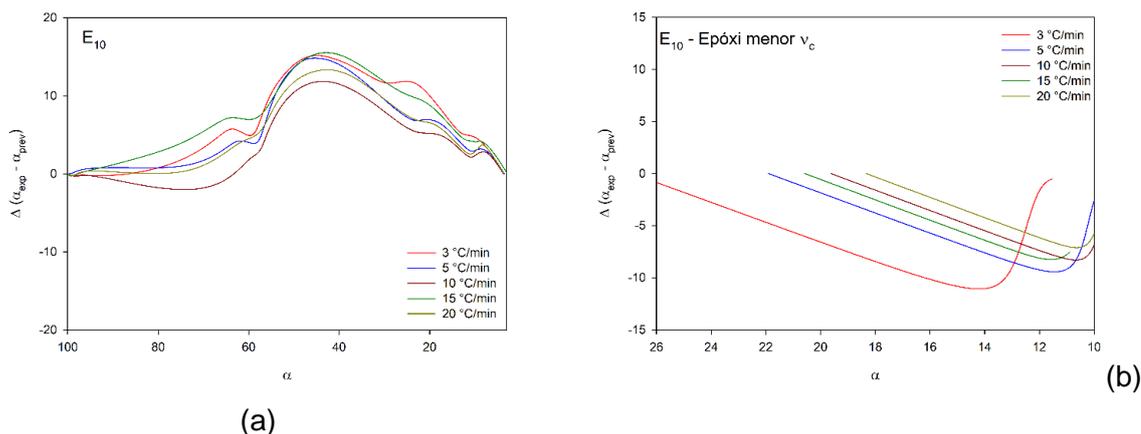


Figura 33 - Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) do modelo de Kissinger para a composição E<sub>10</sub> em diferentes taxas de aquecimento (a) decomposição total do epóxi, (b) degradação do epóxi de menor  $v_c$ .

#### 4.1.7.2 Modelo de Friedman

A Figura 34 ilustra as regressões lineares do modelo Friedman Isoconversional para a decomposição do MTHPA e DEH 35 da composição S<sub>0</sub>. Observa-se um bom ajuste dos pontos sobre as regressões, o que pode ser um indício que o modelo de Friedman é capaz de descrever os parâmetros cinéticos das diferentes etapas de degradação. A partir dessas regressões são obtidos os parâmetros cinéticos  $E_a(\alpha)$  e  $A(\alpha)$ . Em particular a função  $E_a(\alpha)$  para as composições S<sub>0</sub>, E<sub>10</sub>, M<sub>10</sub>, S<sub>5</sub> das diferentes etapas de degradação está ilustrada na Figura 35. Para decomposição do MTHPA e DEH 35 a composição S<sub>0</sub>, E<sub>10</sub> e S<sub>5</sub> apresentam um perfil decrescente ao longo de  $\alpha$ , sendo a composição S<sub>5</sub> com maior  $E_a$ , o que pode ser um indício que a medida que os reagentes são consumidos durante a reação, estes se tornam mais suscetíveis à degradação e a presença do catalisador retarda este efeito. Para a composição M<sub>10</sub> a  $E_a$  se mantém praticamente linear ao longo de toda faixa do grau de conversão relativo. Em geral,  $E_a$  da M<sub>10</sub> apresenta valores inferiores do que as composições S<sub>0</sub> e E<sub>10</sub> num faixa de  $\alpha < 0,53$  e  $\alpha < 0,68$  respectivamente.

Para fase do epóxi não reticulado, ambas as composições S<sub>0</sub> e M<sub>10</sub> têm inicialmente um perfil decrescente seguido de um perfil crescente. Contrariamente à composição E<sub>10</sub> que decresce ao longo de toda faixa de  $\alpha$ . Nota-se que nesta etapa a  $E_a$  da composição M<sub>10</sub> é superior à da composição E<sub>10</sub> em aproximadamente  $\alpha > 0,5$ . O que pode indicar que a medida que a reação de degradação ocorre, a composição M<sub>10</sub> se torna mais estável termicamente, devido ao início das reações de reticulação.

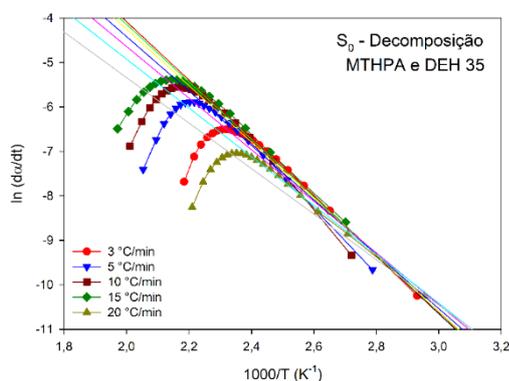


Figura 34 – Regressão linear do modelo de Friedman Isoconvensional  $\ln (da/dt)$  versus  $1000/T_p$  nas taxas indicadas para a decomposição do MTHPA e DEH 35 da composição  $S_0$ .

Isto é comprovado na etapa de degradação do epóxi de menor  $v_c$ , no qual há um aumento da  $E_a$  da composição  $M_{10}$  ao longo da reação. Tais valores são superiores às composições  $S_0$  e  $E_{10}$ , alcançando uma diferença máxima de 199 kJ/mol no fim da reação. Isto corrobora o aumento da estabilidade térmica da composição  $M_{10}$  nas etapas intermediárias e finais da reação total de degradação – assim como observado pelas curvas de TGA – em decorrência da maior rigidez da estrutura após a reação de reticulação.

Para a etapa de degradação do epóxi de maior  $v_c$ , ambas as composições  $S_5$  e  $M_{10}$  apresentaram um perfil decrescente da curva  $E_a(\alpha)$  o que indica que o efeito do grau de conversão relativo sobre a energia de ativação nesta etapa independe do tipo de catalisador utilizado. No entanto, observa-se que uma diferença máxima de 214 kJ/mol entre as duas composições, o que justifica a maior estabilidade da composição  $S_5$ .

A maior estabilidade térmica da composição  $S_5$  também é comprovada na etapa de decomposição do resíduo de carbono apresentando uma diferença na  $E_a$  com a composição  $M_{10}$  de 23 kJ/mol. Dentre as composições sem o catalisador sintético, a composição  $M_{10}$  tem um melhor desempenho do que a composição  $S_0$  e  $E_{10}$ , justificando a maior estabilidade térmica da composição  $M_{10}$  nesta etapa.

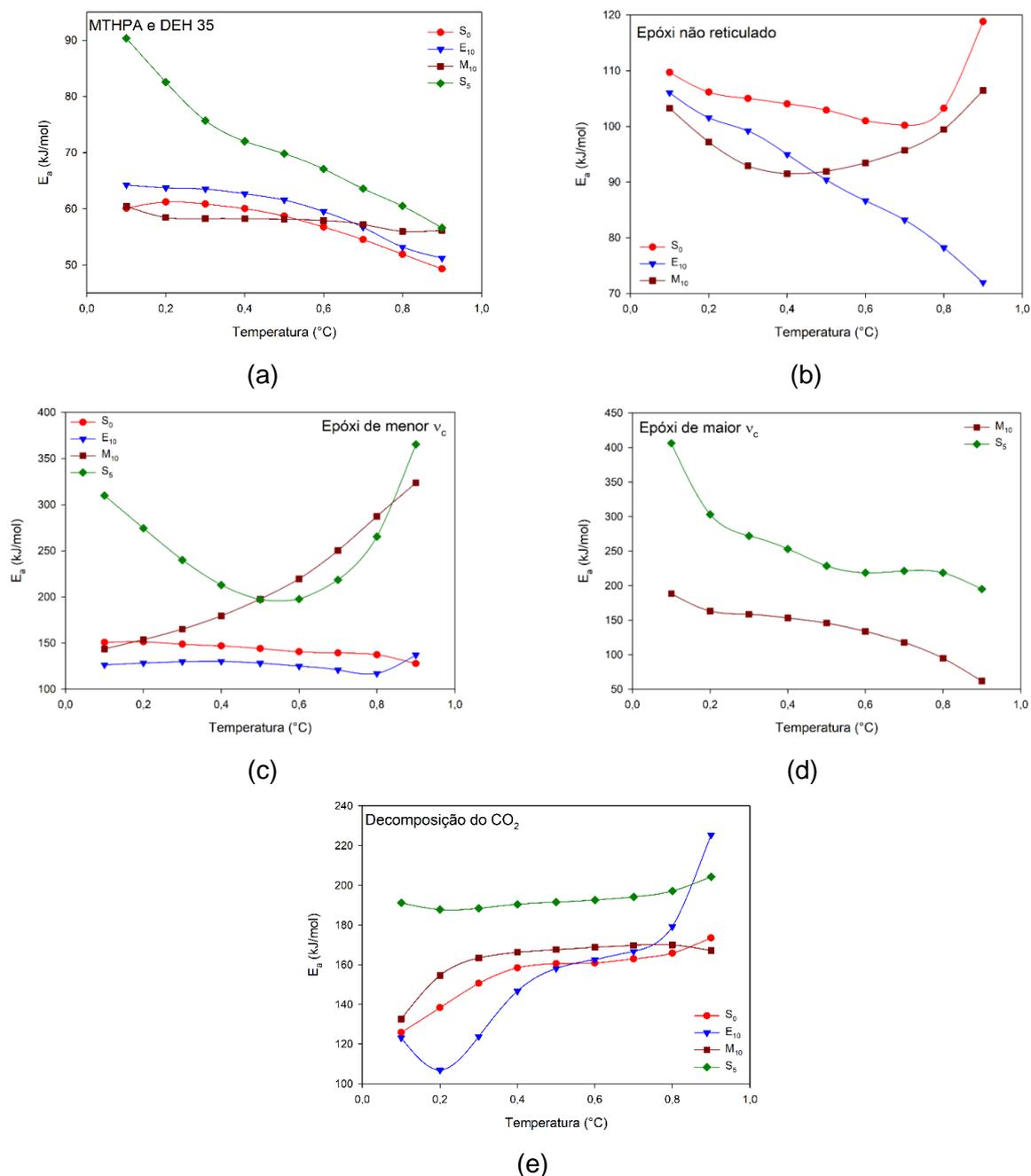


Figura 35 –  $E_a$  em função da temperatura estimada pelo modelo de Friedman para as composições  $S_0$ ,  $E_{10}$ ,  $M_{10}$  e  $S_5$  (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) Degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) degradação de maior  $v_c$ , (e) decomposição do resíduo de carbono.

Para comprovar a efetividade do modelo de Friedman, curvas de TGA teóricas e experimentais, assim como a sua discrepância em função da massa, foram avaliadas e ilustradas na Figura 36 e Figura 37. Observa-se que para a composição  $S_0$  para a curva total de TGA, e para a etapa do epóxi não reticulado, os valores teóricos apresentaram uma correlação com os valores experimentais, o que é

corroborado com uma discrepância inferior a 5 e 2,6% respectivamente. Assim como esta composição, o modelo de Friedman foi capaz de descrever todas as reações de degradação estudadas.

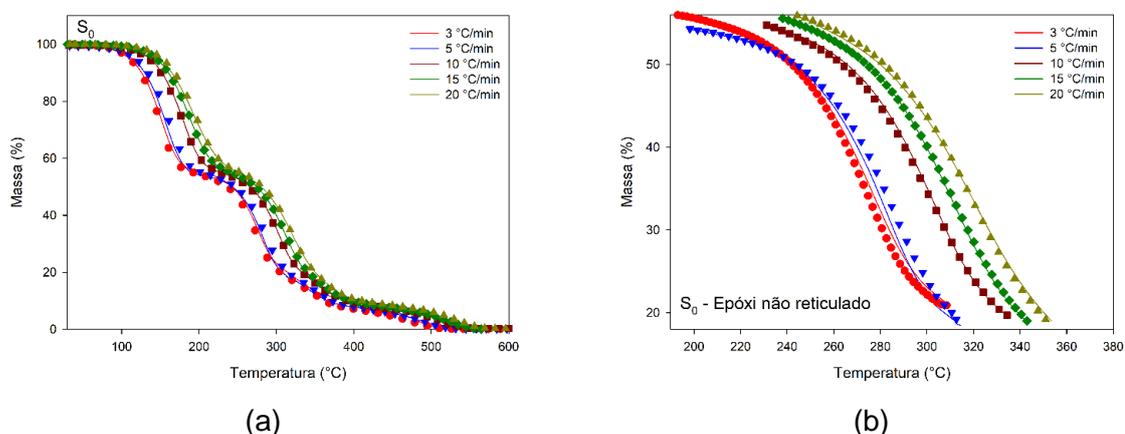


Figura 36 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura estimados a partir do modelo de Friedman para a composição  $S_0$  em diferentes taxas de aquecimento (a) decomposição total do epóxi, (b) degradação do epóxi não reticulado.

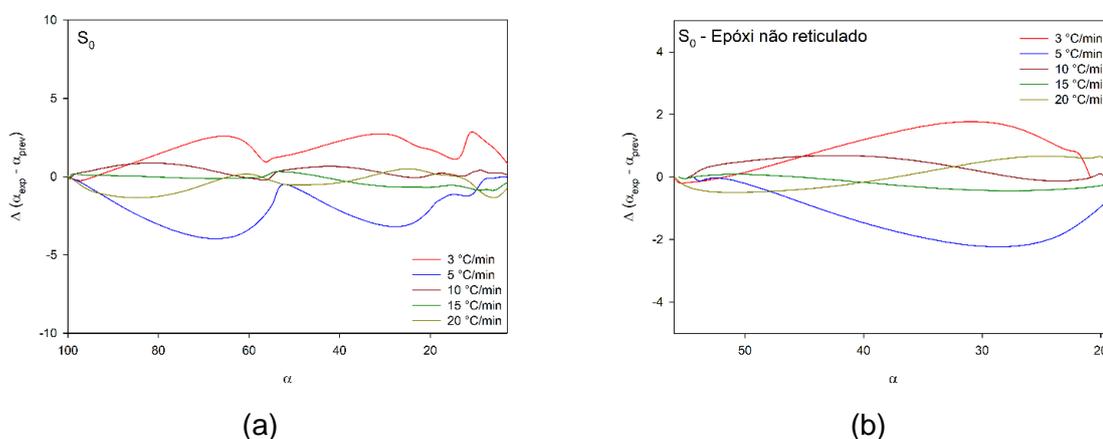


Figura 37 – Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) em função do grau de conversão relativo do modelo de Friedman para a composição  $S_0$  em diferentes taxas de aquecimento (a) decomposição total do epóxi, (b) degradação do epóxi não reticulado.

#### 4.1.7.3 Modelo de Coats-Redfern

O modelo de Coats-Redfern foi empregado para determinação dos mecanismos cinéticos pela comparação da  $E_a$  estimada pelos modelos de Friedman e Kissinger, com os valores obtidos pela regressão linear de  $\ln \frac{g(\alpha)}{T^2}$  versus  $\frac{1000}{T}$ , tais

valores da  $E_a$  em função da taxa de aquecimento estão ilustrados na Figura 38 para a composição  $S_0$ . Ambas as etapas de decomposição do MTHPA e DEH 35, e do epóxi não reticulado são descritos pelos mecanismos de contração ( $R_n$ ) e pela nucleação aleatória de partícula individual com um núcleo ( $F_1$ ) com poucas variações em função da taxa de aquecimento. À medida que a degradação do epóxi atinge a fase de menor densidade de reticulação, há uma mudança do mecanismo para nucleação e crescimento ( $A_2$ ) e nucleação aleatória de partícula individual com três núcleos ( $F_3$ ), no qual o mecanismo  $F_3$  só apresenta uma boa correlação nas taxas de aquecimento mais baixas – em 3 e 5 °C/min –. Para a decomposição do resíduo de carbono, nas taxas de aquecimento mais baixas apenas o mecanismo  $F_1$  se encontra na faixa de erro da  $E_a$  estimada pelo modelo de Kissinger. No entanto, para as taxas de aquecimento de 15 e 20 °C/min tanto os modelos  $F_1$  e  $R_n$  são válidos.

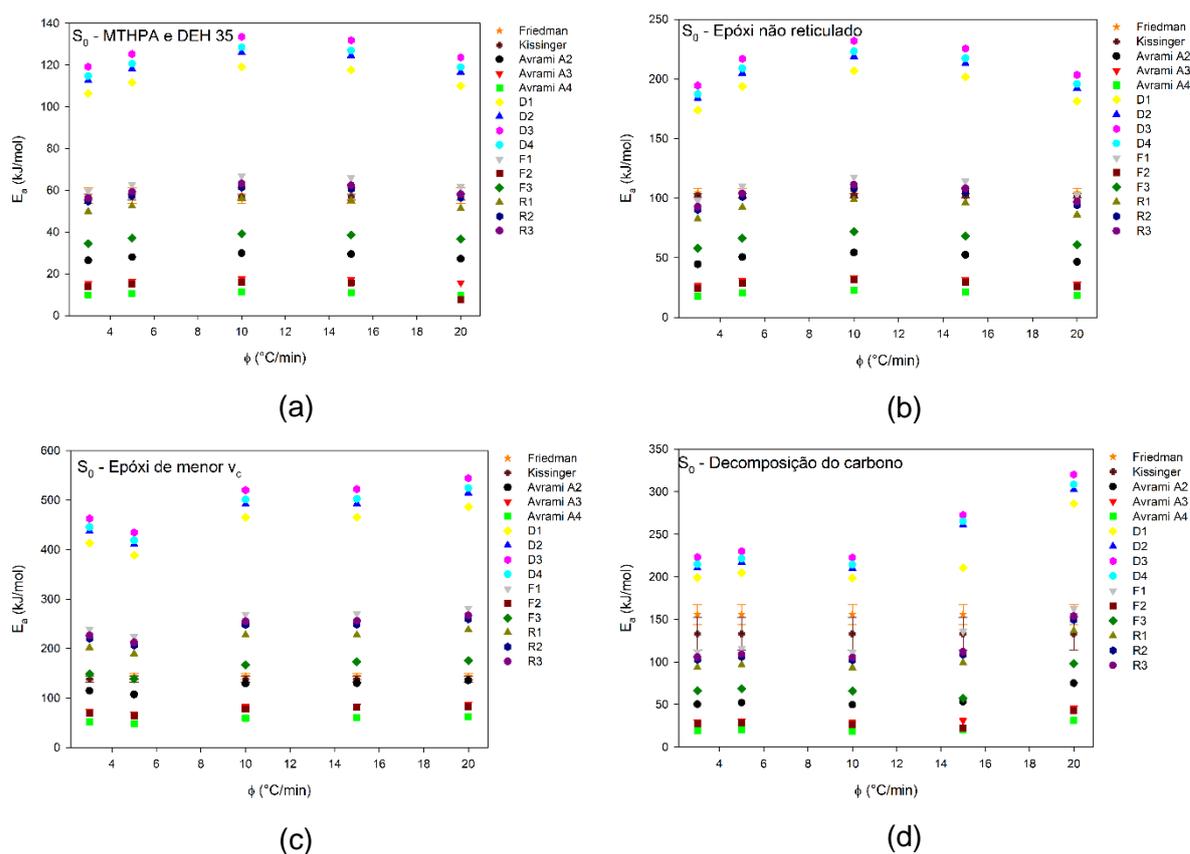


Figura 38 – Comparativo das  $E_a$  experimental e teóricas em diferentes taxas de aquecimento para a composição  $S_0$  (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono.

A Figura 39 mostra os valores da energia de ativação em função da taxa de aquecimento para os modelos de Friedman, Kissinger e Coats-Redfern para a composição E<sub>10</sub>. Para as duas primeiras etapas de degradação – decomposição do MTHPA e DEH 35, e do epóxi não reticulado – os mecanismos de degradação F<sub>1</sub> e R<sub>n</sub> apresentam um bom ajuste. Para etapa de degradação do epóxi de menor v<sub>c</sub> nas taxas de 3 e 5 °C/min F<sub>3</sub> e A<sub>2</sub> apresentam uma melhor correlação com as E<sub>a</sub> estimadas pelos modelos isoconversionais. No entanto, para as taxas de aquecimento mais altas há uma mudança da correlação para os mecanismos A<sub>3</sub> e A<sub>4</sub>. Na última etapa de degradação, os modelos F<sub>1</sub> e R<sub>n</sub> se encontram na faixa de erro da E<sub>a</sub> dos modelos de Kissinger e Friedman em todas as taxas de aquecimento. Nota-se que de forma geral, os mecanismos de degradação mais adequados para descrever os fenômenos de mudança do estado sólido das diferentes etapas da composição E<sub>10</sub>, são os mesmos aplicáveis a composição S<sub>0</sub>. Isto indica que a adição da casca de ovo nas reações de degradação e estabilidade térmica do epóxi não é significativa, assim como observado pelas curvas de TGA.

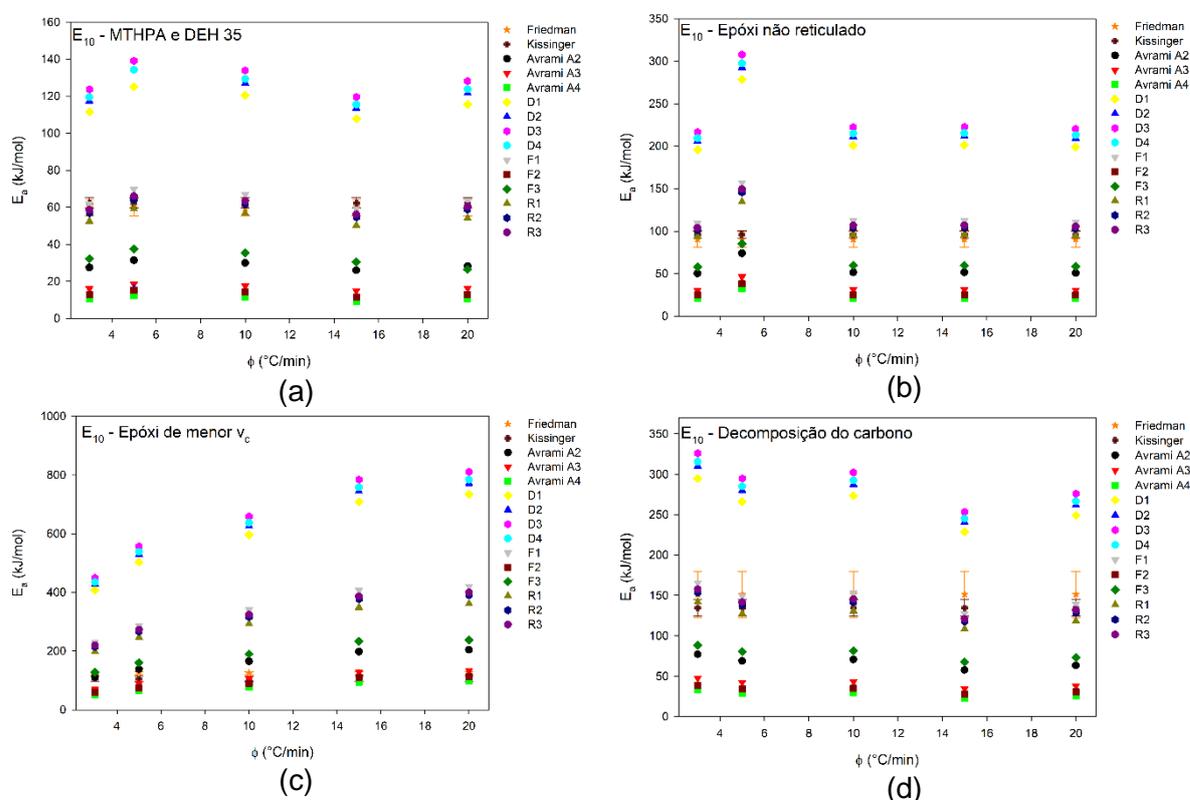


Figura 39 – Comparativo das E<sub>a</sub> experimental e teóricas em diferentes taxas de aquecimento para a composição E<sub>10</sub> (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor v<sub>c</sub>, (d) decomposição do resíduo de carbono.

Similarmente às composições S<sub>0</sub> e E<sub>10</sub>, os valores da E<sub>a</sub> da decomposição do MTHPA e DEH 35 na composição S<sub>5</sub> estão em concordância com os mecanismos de degradação F<sub>1</sub> e R<sub>n</sub> nas taxas de aquecimento de 3 e 10 °C/min, assim como demonstrado na Figura 40. Para a degradação do epóxi de menor v<sub>c</sub>, não foi possível estimar nenhum mecanismo, pois os valores para a energia de ativação estimada pelos modelos de Friedman são superiores aos propostos pelos outros mecanismos, alcançando uma diferença mínima de até 90 kJ/mol quando comparado aos mecanismos D<sub>n</sub>.

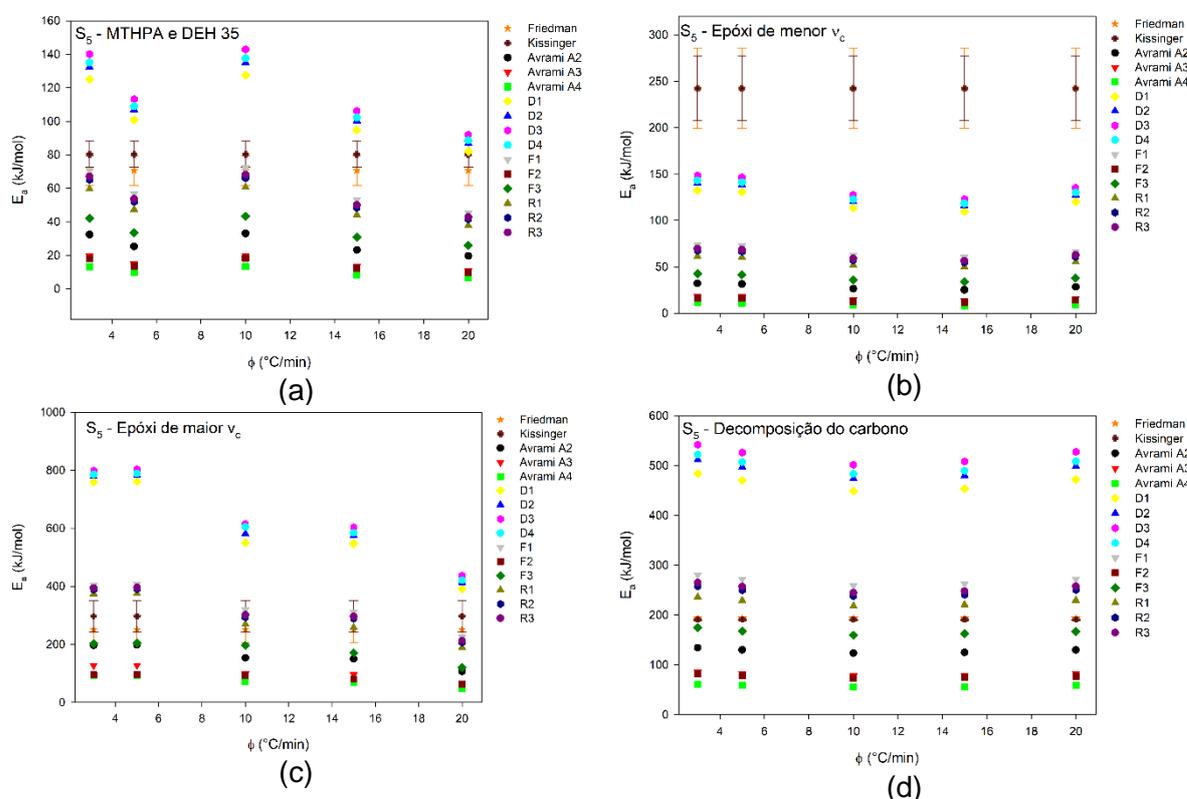


Figura 40 – Comparativo das E<sub>a</sub> experimental e teóricas em diferentes taxas de aquecimento para a composição S<sub>5</sub> (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi de menor v<sub>c</sub>, (c) degradação do epóxi de maior v<sub>c</sub>, (d) decomposição do resíduo de carbono.

A não conformidade do modelo de Coats e Redfern já foi reportado anteriormente na literatura. Sánchez-Jiménez *et al.* (2013) sugerem que o modelo de Coats e Redfern apresenta inconsistências na correlação da E<sub>a</sub> estimado pelos mecanismos com os modelos isoconversionais, quando há um desvio significativo de linearidade da regressão  $\ln \frac{g(\alpha)}{T^2}$  versus  $\frac{1000}{T}$ , ou quando a ordem da reação é maior que 2. Prasad *et al.* (1992) atribuem a mudança da linearidade das regressões lineares

à mudança do mecanismo ao longo de  $\alpha$ , ou seja, em uma mesma etapa de degradação, mais de um mecanismo pode estar atuando consecutivamente e/ou concomitantemente. Baseado nisto, a regressão linear na faixa  $0,2 \leq \alpha \leq 0,3$  não é representativa na determinação do mecanismo de degradação do epóxi de menor  $v_c$  da composição S<sub>5</sub>.

À respeito do epóxi de maior  $v_c$  nas taxas mais baixas – 3 e 5 °C/min – os mecanismos A<sub>2</sub> e F<sub>3</sub> apresentam um melhor ajuste com os valores de Kissinger e Friedman. No entanto, a medida que há um aumento da taxa de aquecimento, os mecanismos R<sub>n</sub> e F<sub>1</sub> apresentam uma melhor correlação do que os modelos A<sub>2</sub> e F<sub>3</sub>, o que pode indicar que a taxa de aquecimento, que atua diretamente na taxa de reação, pode estar modificando o mecanismo de reação de degradação nesta etapa. (Sun *et al.*, 2006; Zabihi *et al.*, 2012b). Para a do CO<sub>2</sub>, apesar de nenhum dos mecanismos propostos apresentar um bom ajuste visual, o mecanismo F<sub>3</sub> resultou numa diferença mínima na energia de ativação de 14 kJ/mol com o modelo de Kissinger e Friedman, sendo possível atribuir este mecanismo como válido. Observe-se que os mecanismos validados na decomposição do resíduo de carbono da composição S<sub>5</sub> diferem dos observados para composição S<sub>0</sub> e E<sub>10</sub> o que indica que o processo de reticulação afeta na forma a qual o carbono é oxidado.

A Figura 41 ilustra as energias de ativação em função da taxa de aquecimento para os modelos de Coats-Redfern, Kissinger e Friedman da composição M<sub>10</sub> para as diferentes etapas de degradação. Para a decomposição do MTHPA e DEH 35 não houve nenhuma mudança no mecanismo, em acordo ao observado para as outras composições, logo nenhum dos catalisadores empregados influenciou na reação de degradação destes reagentes.

Para a degradação do epóxi não reticulado os mecanismos F<sub>1</sub> e R<sub>n</sub> melhor descrevem a E<sub>a</sub> dos modelos isoconversionais, ou seja, não houve mudança no mecanismo em comparação as composições E<sub>10</sub> e S<sub>0</sub>. Em relação ao epóxi de menor  $v_c$ , em taxas mais baixas de aquecimento os mecanismos F<sub>n</sub>, R<sub>n</sub> e A<sub>2</sub> são capazes de descrever a reação de degradação. À medida que há um aumento da taxa de aquecimento os mecanismos F<sub>1</sub> e R<sub>n</sub>, deixam de apresentar uma boa correlação sendo os mecanismos F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> e A<sub>n</sub> mais adequados.

Em relação ao epóxi de maior  $v_c$  um sentido inverso é observado, no qual nas taxas de aquecimento mais baixas os mecanismos F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> e A<sub>n</sub> possuem um maior ajuste, enquanto que nas taxas mais altas os mecanismos F<sub>n</sub>, R<sub>n</sub> e A<sub>2</sub> são os mais

adequados, o que indica que a taxa de aquecimento é uma variável significativa na determinação do mecanismo destas etapas.

À respeito da decomposição do resíduo de carbono, similar ao mecanismo de degradação do epóxi de menor  $v_c$ , nas taxas de aquecimento mais baixas os mecanismos  $F_1$  e  $R_n$  apresentam uma melhor correlação, enquanto que em taxas mais altas de aquecimento os mecanismos  $A_2$  e  $F_3$  apresentam um melhor ajuste.

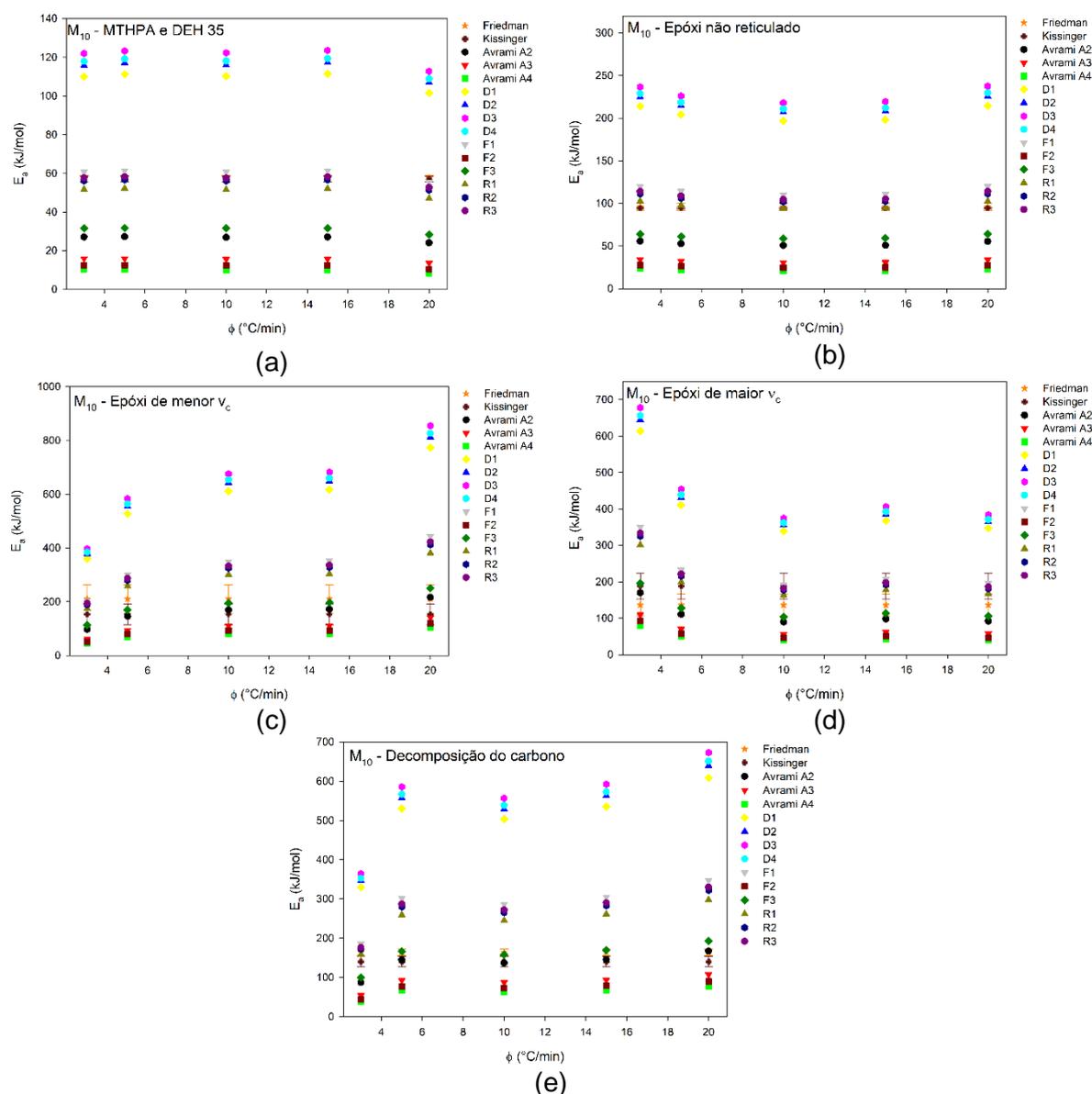


Figura 41 – Comparativo das  $E_a$  experimental e teóricas em diferentes taxas de aquecimento para a composição M<sub>10</sub> (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) degradação do epóxi de maior  $v_c$ , (e) decomposição do resíduo de carbono.

Vale salientar que a composição M<sub>10</sub> apresentou um perfil de mecanismos válidos, similar à composição S<sub>5</sub>, para as etapas de degradação do epóxi de maior  $v_c$  e decomposição do resíduo de carbono CO<sub>2</sub>, o que pode ser um possível indício de que a composição M<sub>10</sub> tenha passado por um processo de reticulação, comprovando a melhor performance em cura em comparação as composição S<sub>0</sub> e E<sub>10</sub>.

#### 4.1.7.4 Modelo de Criado

O modelo de Criado foi empregado a fim de melhor esclarecer os mecanismos de degradação das diferentes etapas para as composições analisadas, além de validar os mecanismos que foram elucidados pelo modelo de Coats e Redfern. A Figura 42 apresenta as curvas *masters* experimental e baseadas nos mecanismos de degradação para a composição S<sub>0</sub>. Na Figura 42.a o mecanismo de degradação R<sub>3</sub> melhor corresponde a curva *master* experimental numa faixa de  $\alpha < 0,64$ , para  $\alpha \geq 0,64$  há uma mudança gradativa do mecanismo R<sub>3</sub> para o F<sub>1</sub>.

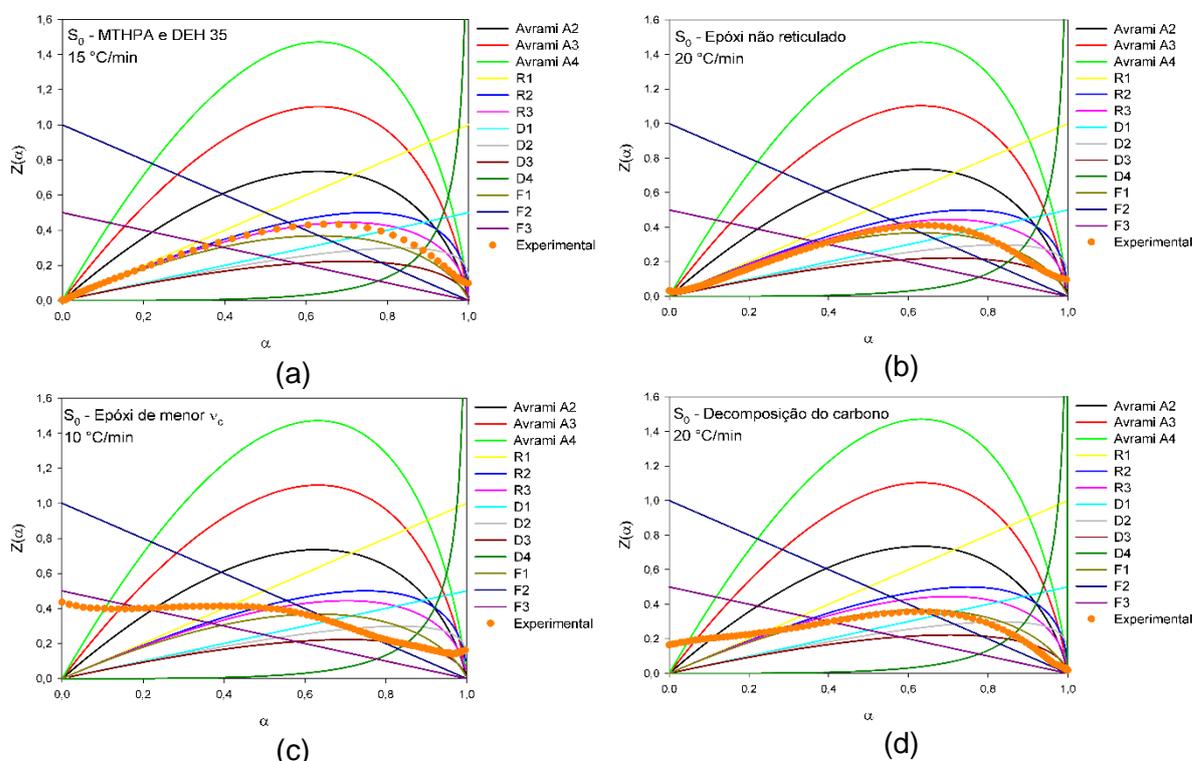


Figura 42 – Curvas *masters* do modelo de Criado para a composição S<sub>0</sub> nas taxas de aquecimento indicadas (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono.

Um perfil similar foi observado para o epóxi não reticulado, no qual o mecanismo  $R_3$  é mais adequado para  $\alpha < 0,58$ , com uma mudança para o mecanismo  $F_1$  em  $\alpha \geq 0,58$ . Para o epóxi de menor  $v_c$  o mecanismo  $F_3$  apresenta valores aproximados aos experimentais numa faixa  $\alpha < 0,17$ , para  $\alpha \geq 0,17$  há uma mudança gradativa para o mecanismo  $F_2$  que tem um melhor ajuste numa faixa de conversão de  $0,59 < \alpha < 0,77$ , em  $\alpha < 0,77$  a curva experimental apresenta valores de  $Z(\alpha)$  próximos aos do mecanismos  $D_3$ . Na faixa  $\alpha < 0,23$  nenhum dos mecanismos estudados apresenta uma boa correlação, no entanto para  $\alpha \geq 0,23$  o mecanismo  $F_1$  apresenta um melhor ajuste.

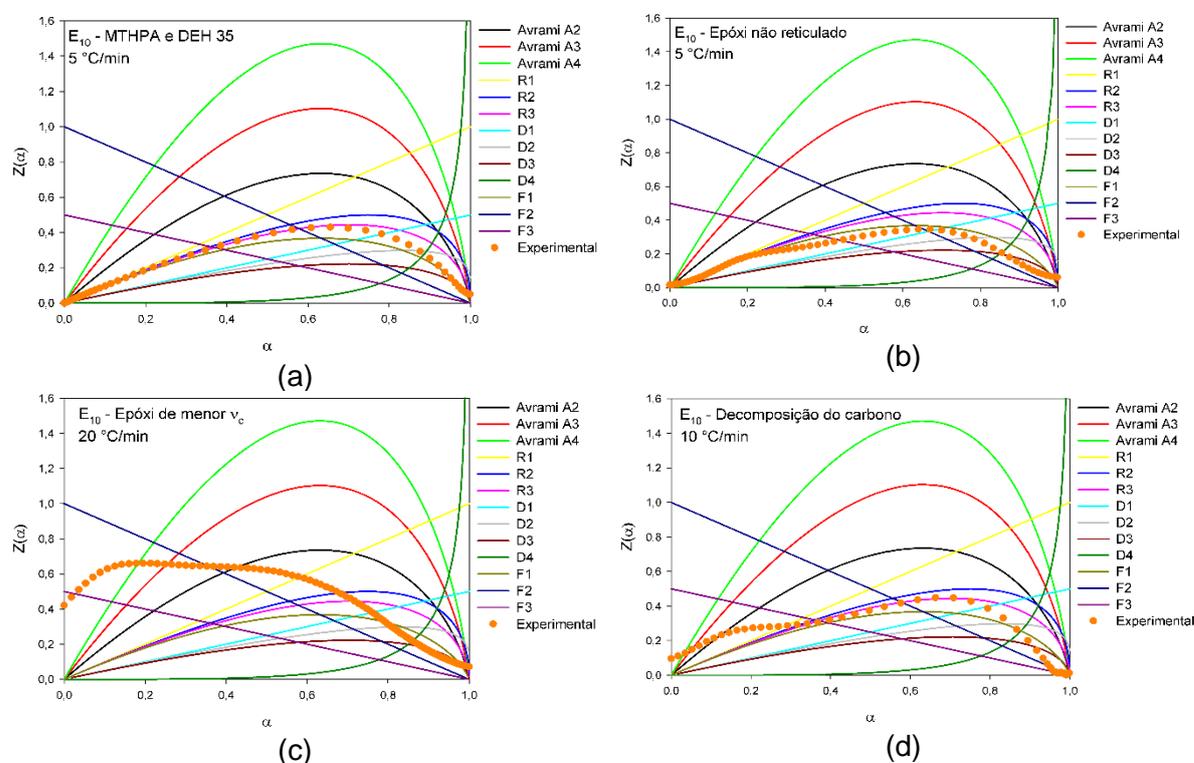


Figura 43 – Curvas *masters* do modelo de Criado para a composição  $E_{10}$  nas taxas de aquecimento indicadas (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono.

As curvas *masters* teóricas e experimentais para a composição  $E_{10}$  estão demonstradas na Figura 43 nas taxas de aquecimento indicadas. Para a etapa de decomposição do MTHPA e DEH 35 observa-se que na faixa de  $\alpha < 0,6$  o valor de  $Z(\alpha)$  experimental segue o perfil do mecanismo  $R_3$ , no entanto há uma mudança de mecanismo para o  $F_1$  em  $\alpha \geq 0,6$ . Durante a degradação do epóxi não reticulado na taxa de aquecimento 5 °C/min nas faixas iniciais do grau de conversão relativo os

mecanismos  $R_n$  e  $F_1$  são válidos, à medida que a reação procede apenas o mecanismo  $F_1$  apresenta uma melhor correlação com os valores experimentais.

Observa-se que na etapa de degradação do epóxi de menor  $v_c$  nenhum dos mecanismos é válido na descrição dos valores experimentais de  $Z(\alpha)$  em nenhuma das taxas de aquecimento. A inadequação do mecanismo de Criado pode estar associada à complexidade dos mecanismos envolvidos, podendo haver a atuação de mais um mecanismo durante a reação de degradação (Chen e Wang, 2007). Para a etapa de decomposição do resíduo de carbono, o processo  $R_3$  é o melhor mecanismo que corresponde aos valores experimentais na faixa  $0,37 < \alpha < 0,76$ , em valores maiores de  $\alpha \geq 0,76$  há uma mudança do mecanismo possivelmente para o mecanismo  $F_1$ .

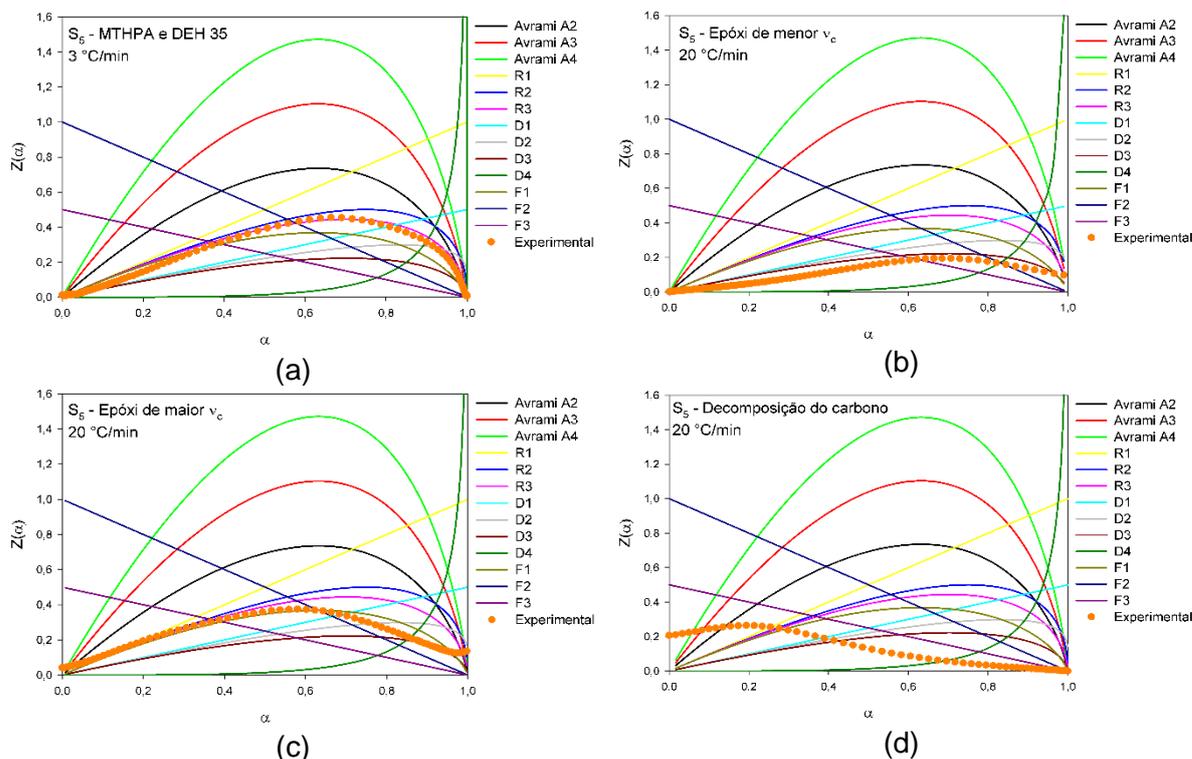


Figura 44 – Curvas *masters* do modelo de Criado para a composição  $S_5$  nas taxas de aquecimento indicadas (a) MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (c) degradação do epóxi de maior  $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono.

As curvas estimadas pelo modelo de Criado para a composição  $S_5$  estão expostas na Figura 44. À respeito da decomposição dos reagentes MTHPA e DEH 35 ao longo de toda faixa de conversão o mecanismo  $R_3$  apresenta um bom ajuste com os valores experimentais. Para a degradação do epóxi de menor  $v_c$ , apesar da mínima

diferença entre a curva experimental com os da curva teórica, pode se afirmar que o mecanismo  $D_3$  apresenta um melhor ajuste ao longo de toda faixa de conversão. Para taxas de aquecimento mais altas, conforme observado pelo modelo de Coats e Redfern, a degradação do epóxi de maior  $v_c$  apresenta uma melhor correlação com o mecanismo  $F_1$  para  $\alpha < 0,7$ . Sobre a etapa de decomposição do resíduo de carbono, nenhum dos mecanismos empregados conseguiu correlacionar os valores experimentais o que pode estar associado à atuação de mais de um mecanismo simultaneamente.

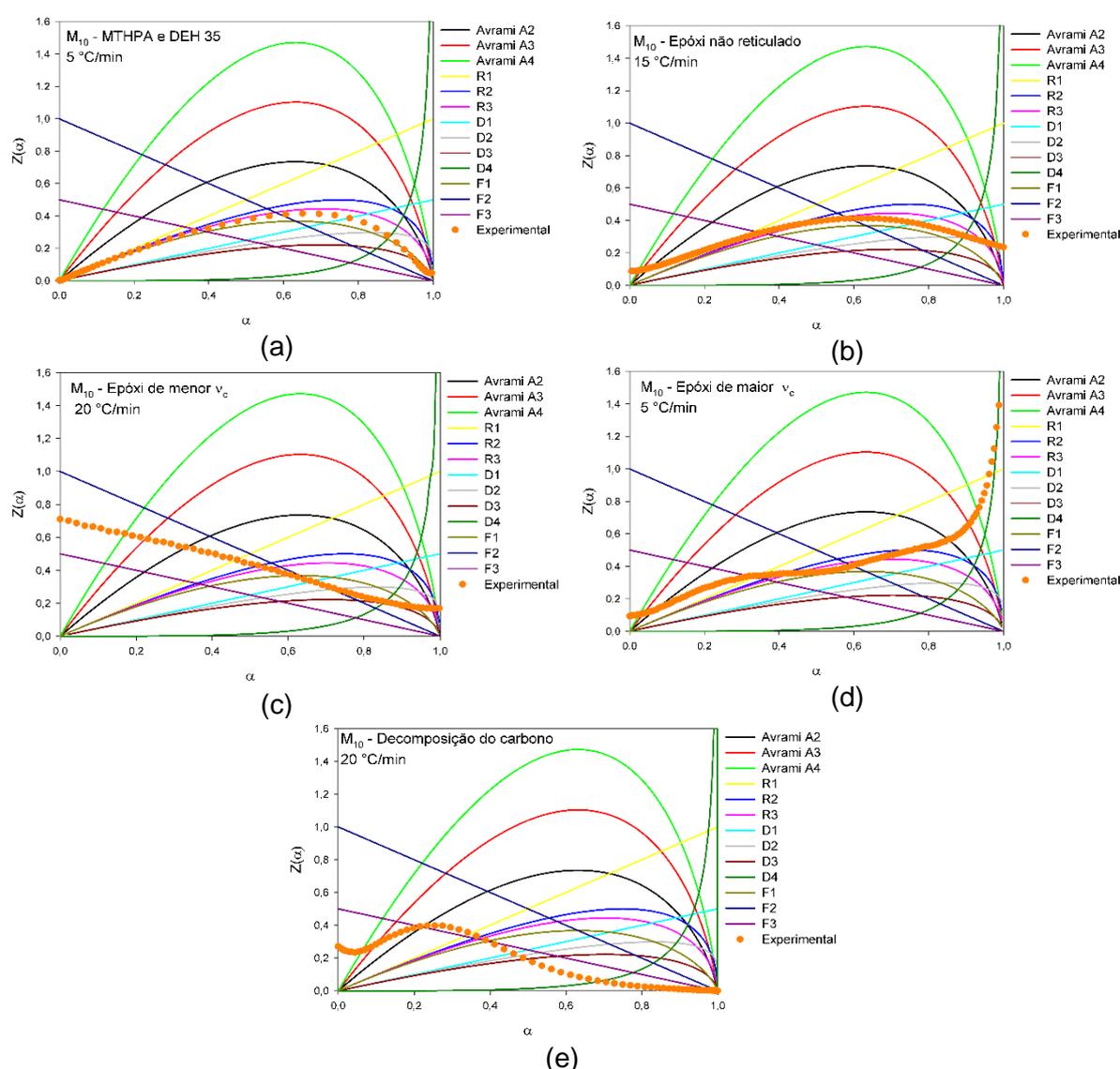


Figura 45 – Curvas *masters* do modelo de Criado para a composição  $M_{10}$  nas taxas de aquecimento indicadas (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) epóxi de maior  $v_c$ , (e) decomposição do resíduo de carbono.

Os mecanismos de degradação da composição  $M_{10}$  foram estimados pelo modelo de Criado e estão expostas na Figura 45. Para as duas primeiras etapas de degradação da composição  $M_{10}$ , assim como observado para as composições  $S_0$  e  $E_{10}$ , o mecanismo  $R_3$  apresenta um bom ajuste até aproximadamente  $\alpha = 0,6$  e em valores superiores a este há uma mudança gradativa do mecanismo para o  $F_1$ . À respeito da degradação do epóxi de menor  $v_c$ , a curva  $Z(\alpha)$  experimental não apresenta nenhuma correlação com os mecanismo estudados, no entanto nota-se um perfil similar as funções  $F_2$  e  $F_3$  o que pode ser um indício que o parâmetro geométrico se encontra numa faixa de  $2 < n < 3$ . Portanto, o mecanismo de nucleação aleatório ( $F_n$ ) é capaz de descrever nos estágios iniciais e intermediários corroborando o que foi observado pelo modelo de Coats e Redfern. Para  $\alpha \geq 0,8$  há uma mudança de mecanismo para o  $D_3$ , tal mecanismo também foi observado para a composição  $S_5$  o que é um indício da formação da rede reticulada na composição  $M_{10}$ . Para etapa de degradação do epóxi de maior  $v_c$  o mecanismo  $R_3$  apresenta um bom ajuste com os da curva experimental na faixa de  $0,38 < \alpha < 0,67$ , no entanto para  $\alpha \geq 0,67$  há um mudança de mecanismo para a  $D_4$ . Na última etapa de degradação, a curva experimental  $Z(\alpha)$  da composição  $M_{10}$  apresentou um perfil similar a composição  $S_5$ , tendo uma adequação nas etapas finais da reação com o mecanismo  $F_3$ .

De forma geral, para todas as composições analisadas os mesmos mecanismos validados pelo modelo de Criado, foram os apresentados por Coats e Redfern – onde as composições  $S_0$  e  $E_{10}$  apresentam os mesmo mecanismos e a composição  $M_{10}$  possui um perfil intermediário entre a  $S_0$  e  $S_5$  –. Entretanto, o modelo de Criado possibilita a visualização da mudança de mecanismos ao longo do grau de conversão relativo, o que pode configurar como um modelo mais preciso do que o modelo de Coats e Redfern, pois este último só é capaz de estimar um único mecanismo para cada etapa de decomposição.

#### 4.1.7.5 Avaliação dos valores teóricos e experimentais propostos pelos mecanismos de degradação

Com o intuito de validar os mecanismos estimados pelos modelos de Criado e Coats e Redfern, valores teóricos e experimentais da curva TGA, assim com a sua discrepância foram estimados. A comparação destes valores, e a sua discrepância

em função da massa para a composição  $S_0$  estão ilustradas nas Figura 46 e Figura 47. Para as duas primeiras etapas de perda de massa observa-se um bom ajuste entre os valores experimentais e teóricos obtidos pelos mecanismos  $F_1$  e  $R_3$  com uma discrepância máxima de -1,6 e 1,0%, respectivamente. Para as etapas de epóxi de menor  $v_c$  e decomposição do resíduo de carbono os valores teóricos dos mecanismos  $F_1$  e  $R_3$  apresenta uma boa correlação com uma discrepância inferior 0,5% em ambas as etapas.

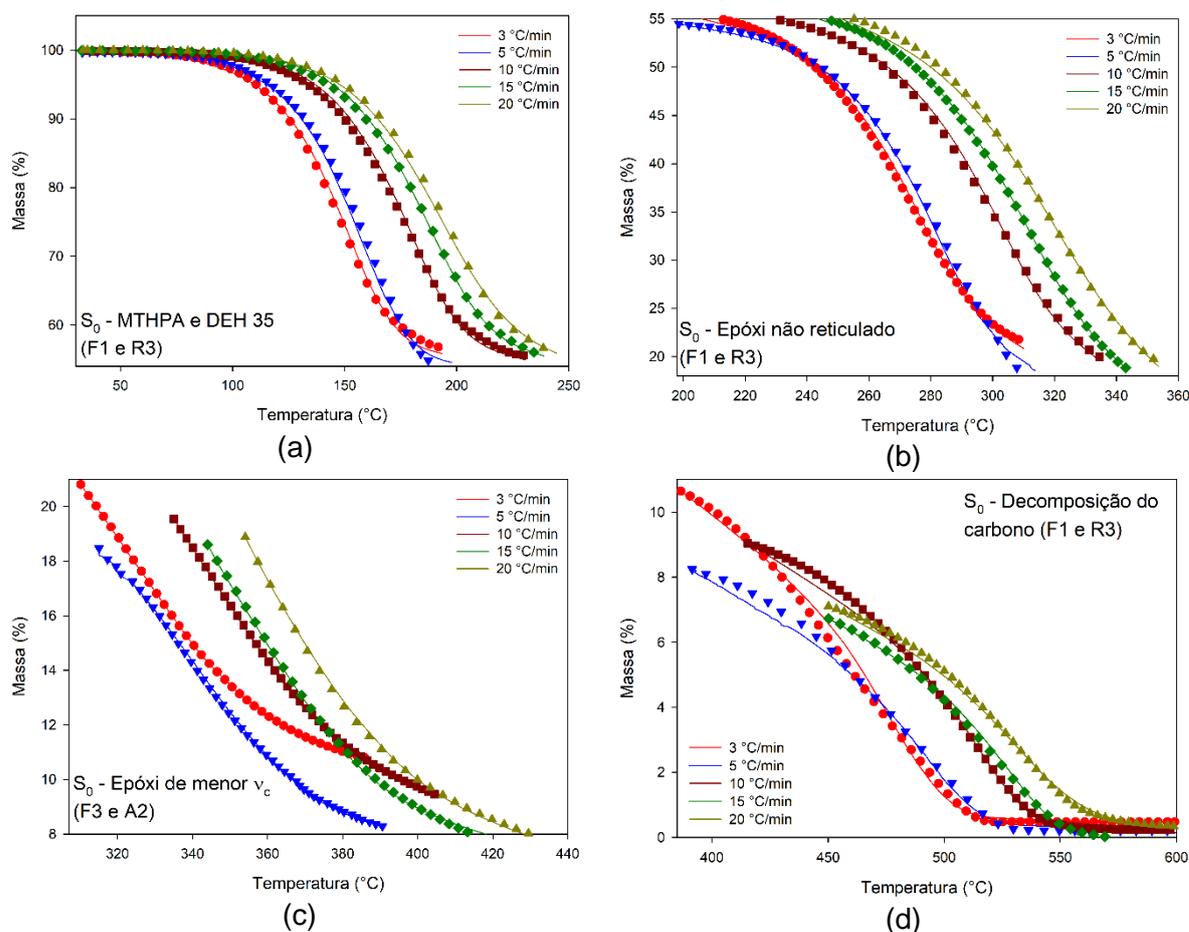


Figura 46 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição  $S_0$  (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono.

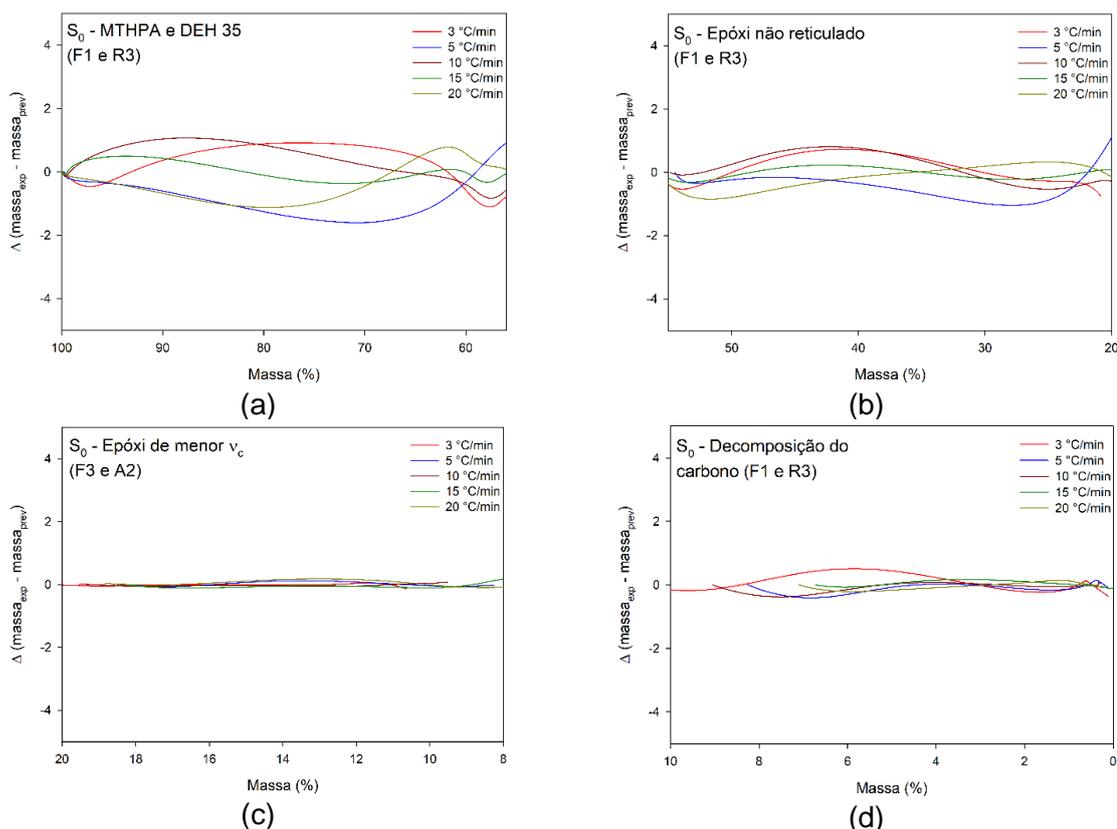


Figura 47 – Discrepância entre os valores experimentais e teóricos ( $\Delta$ ) da massa em função da massa estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição S<sub>0</sub> (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor v<sub>c</sub>, (d) decomposição do resíduo de carbono.

Os valores teóricos e experimentais das curvas de TGA, assim como sua discrepância em função da massa estão demonstradas na Figura 48 e Figura 49. Observa-se nas etapas de decomposição do MTHPA e DEH 35, e degradação do epóxi não reticulado os valores teóricos obtidos pelos mecanismos F<sub>1</sub> e R<sub>3</sub> estão em concordância com os valores experimentais, o que é expresso quantitativamente pelo erro máximo de 2,2% para a primeira etapa e 1,6% para a segunda etapa. Na degradação do epóxi de menor v<sub>c</sub> os mecanismos F<sub>3</sub> e A<sub>2</sub> foram validados pela boa adequação com os valores experimentais apresentando uma discrepância inferior a 0,5%. Similar à composição S<sub>0</sub>, na etapa de decomposição do resíduo de carbono, os valores experimentais se ajustam com os teóricos propostos pelos mecanismos F<sub>1</sub> e R<sub>3</sub>, o que é confirmado por uma discrepância inferior a 0,48%. É evidente que os mesmos mecanismos adequados para a composição S<sub>0</sub> apresentam um bom ajuste para composição E<sub>10</sub>, sugerindo que a carga não modifica o processo de degradação do epóxi.

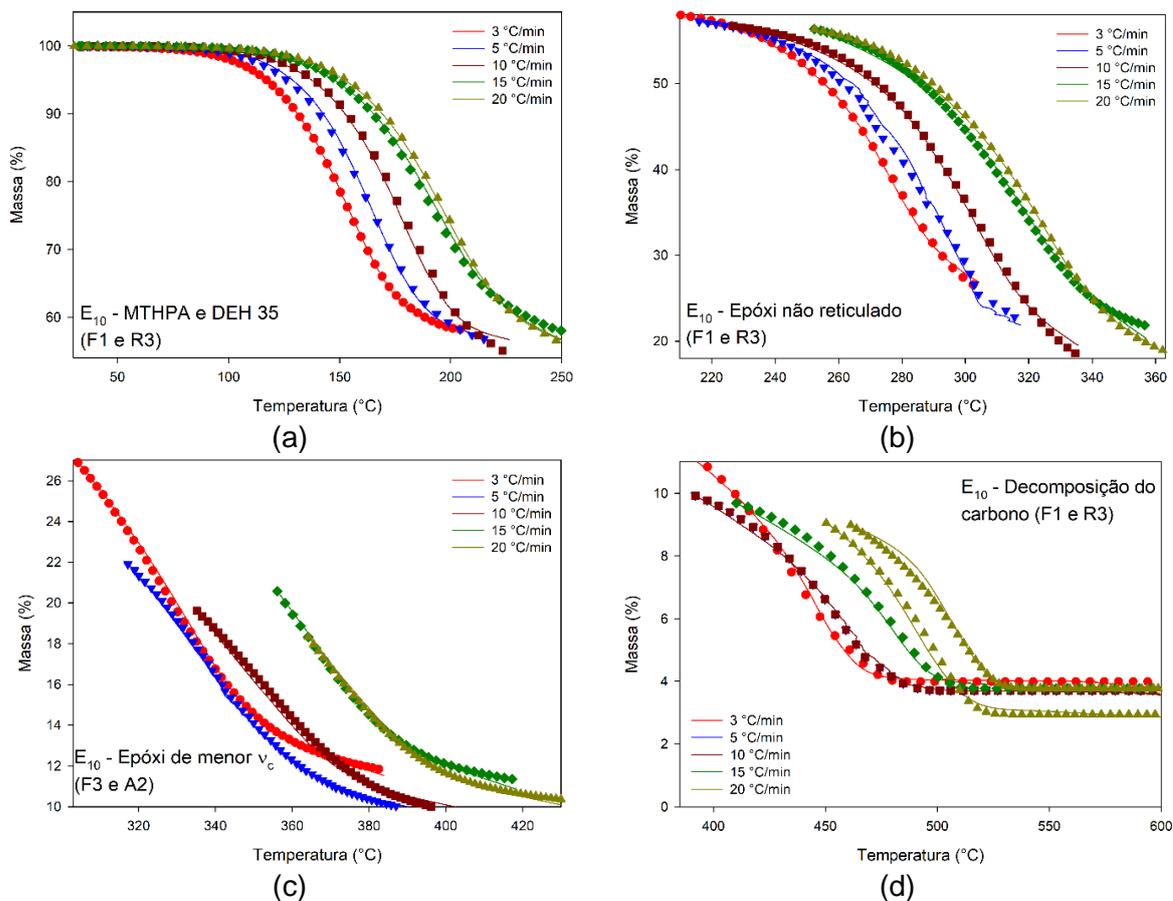
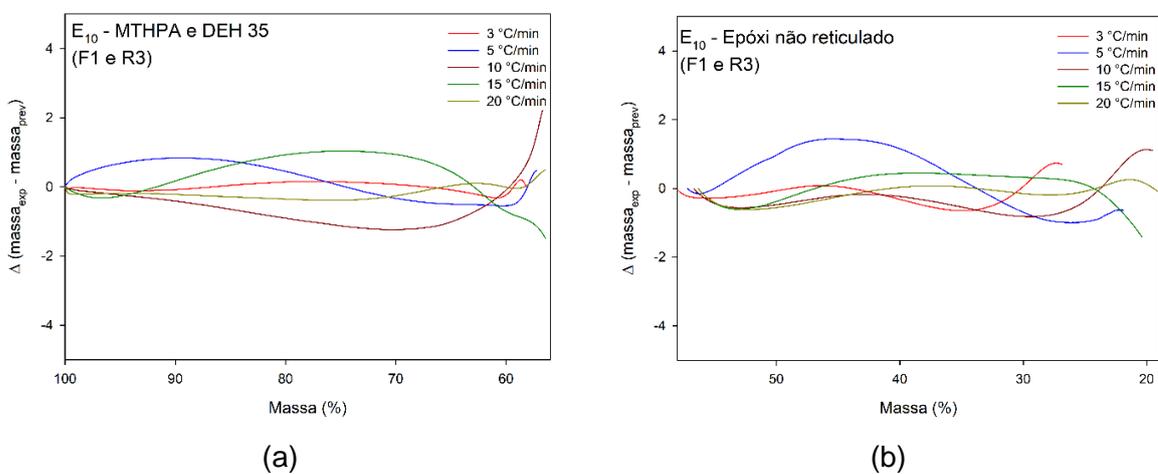


Figura 48 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição E<sub>10</sub> (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono.



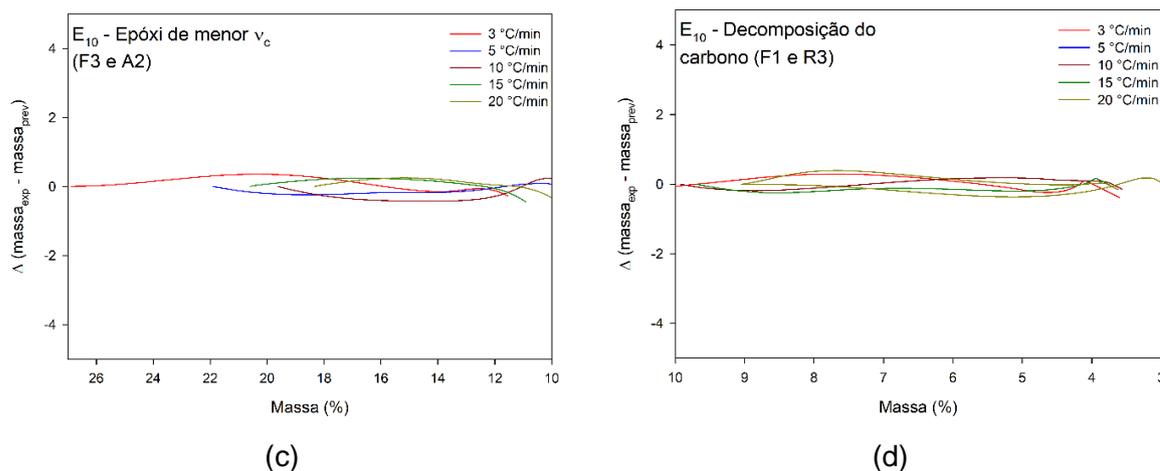


Figura 49 – Discrepância entre os valores experimentais e teóricos ( $\Delta$ ) da massa em função da massa estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição  $E_{10}$  (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono.

Para a composição  $S_5$ , os valores teóricos e experimentais da massa em função da temperatura, e o erro entre estes valores em função da massa, estão expostos na Figura 50 e Figura 51. Assim como observado para as composições  $S_0$  e  $E_{10}$ , a decomposição do MTHPA e DEH 35 seguem os mecanismos do tipo  $F_1$  e  $R_3$  que apresentam um bom ajuste com os valores experimentais com uma discrepância máxima de -0,5%. Para a degradação do epóxi de menor  $v_c$ , comparado às composições  $S_0$  e  $E_{10}$  – que seguem o mecanismo  $F_3$  e  $A_2$  nesta etapa – houve uma mudança do mecanismo neste sistema, sendo o  $D_3$  o mais adequado resultando uma discrepância de até -1,7%. Esta mudança de mecanismo pode estar associada a maior efetividade da reação de reticulação na presença do catalisador sintético que afeta o processo de mudança do estado sólido durante a degradação. Nas duas últimas etapas de degradação os mecanismos mais adequados são os do tipo  $F_3$  e  $A_2$  com seus respectivos erros de -2,5% e 0,5%.

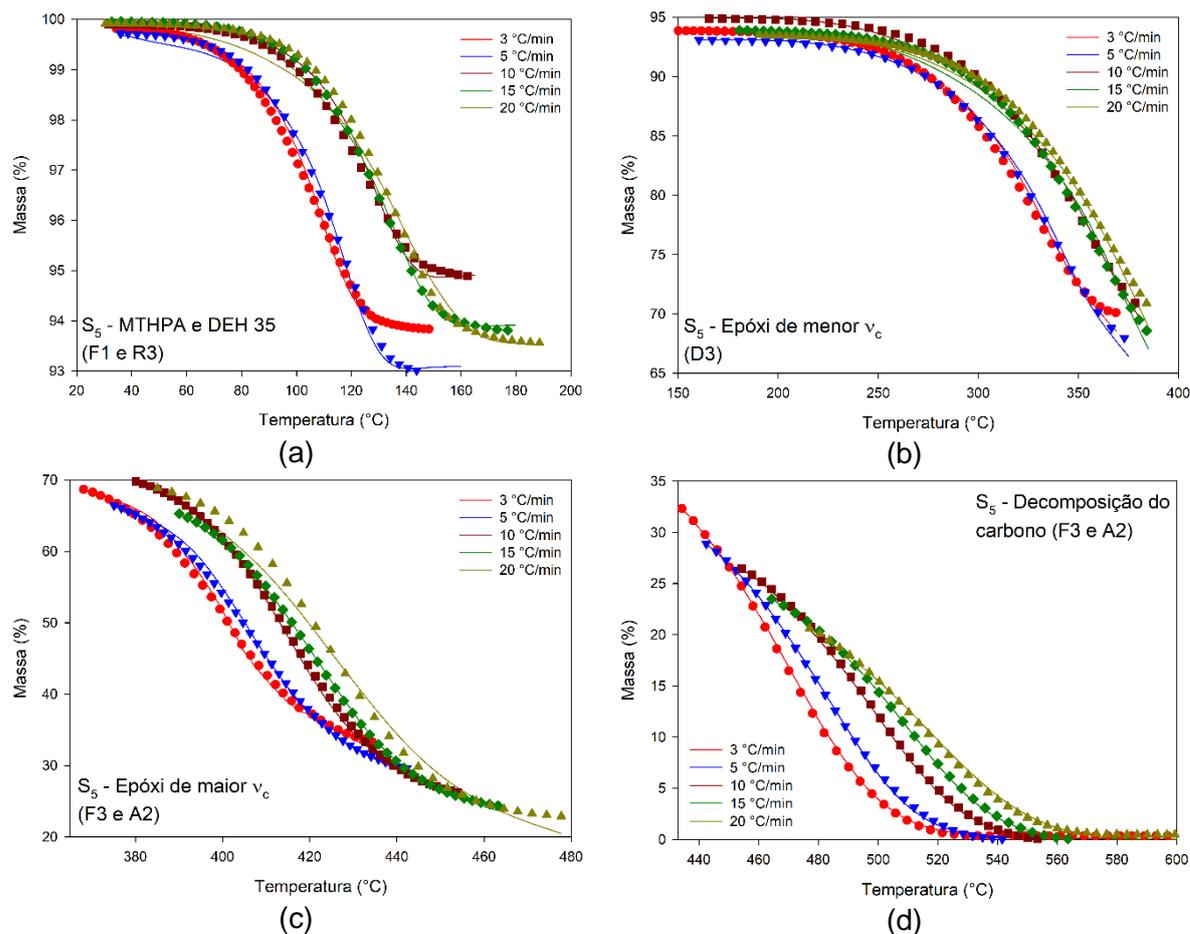
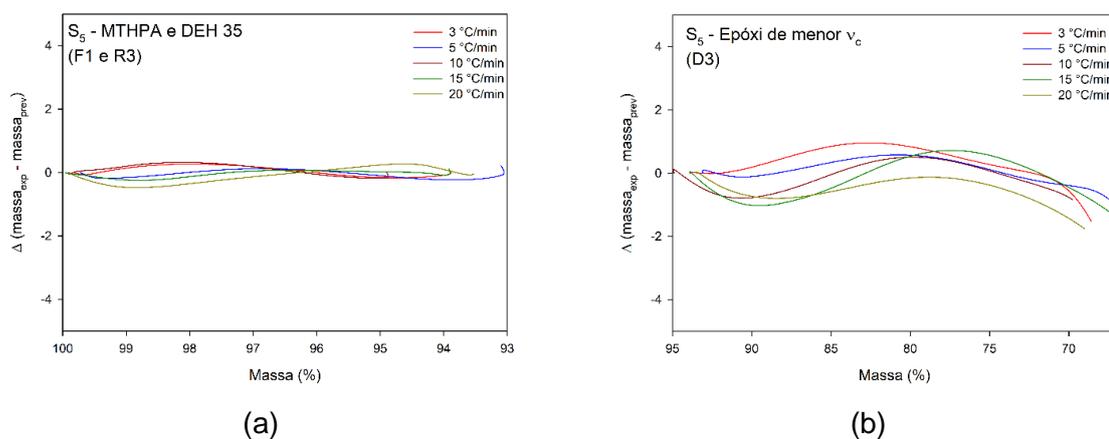


Figura 50 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição  $S_5$  (a) decomposição MTHPA e DEH35, (b) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (c) degradação do epóxi de maior  $v_c$ , (d) decomposição do resíduo de carbono.



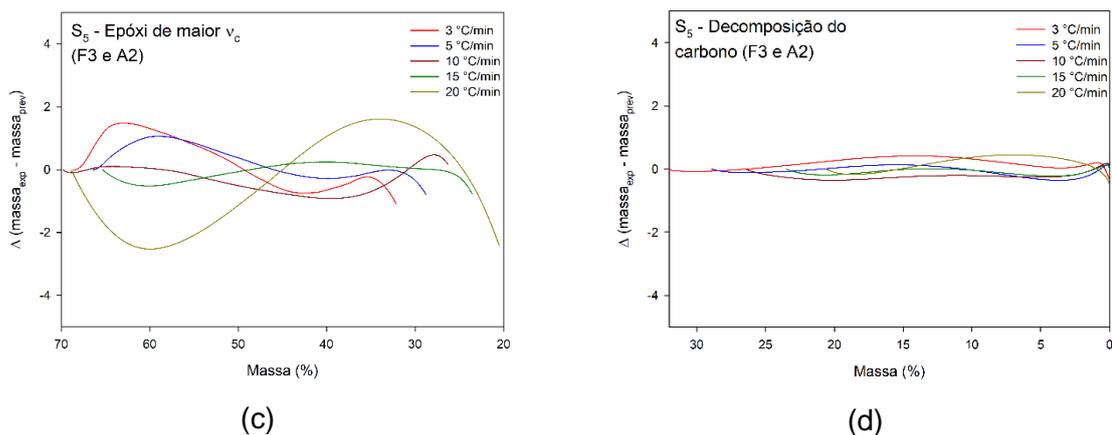


Figura 51 – Discrepância entre os valores experimentais e teóricos ( $\Delta$ ) da massa em função da massa estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição S<sub>5</sub> (a) decomposição MTHPA e DEH35, (b) degradação do epóxi de menor v<sub>c</sub>, (c) degradação do epóxi de maior v<sub>c</sub>, (d) decomposição do resíduo de carbono.

Os valores teóricos e experimentais da massa em função da temperatura para as diferentes etapas de degradação da M<sub>10</sub>, como também a sua discrepância em função da massa, estão demonstradas na Figura 52 e Figura 53. Assim como observado para as outras composições, as etapas de decomposição do MTHPA e DEH 35, e degradação do epóxi não reticulado seguem o mecanismo do tipo F<sub>1</sub> e R<sub>3</sub> com um erro médio inferior a 1%. Isto comprova que o tipo de reação associada à decomposição dos reagentes iniciais independe da presença ou do tipo de catalisador que está sendo utilizado. Para a decomposição do epóxi de menor v<sub>c</sub> a atuação de ambos os mecanismos F<sub>3</sub> e D<sub>3</sub> resultaram um melhor ajuste entre a curva teórica e experimental com um erro máximo de 0,3%. A atuação destes mecanismos sugere que a fase reticulada de menor v<sub>c</sub> apresenta um perfil intermediário entre a composição sem catalisador (S<sub>0</sub>), representado pelo mecanismo F<sub>3</sub>, e com catalisador sintético (S<sub>5</sub>), representado pelo mecanismo D<sub>3</sub>, sendo um indício de que apesar da reticulação da composição M<sub>10</sub> não ser completa, esta apresenta um melhor desempenho que a composição S<sub>0</sub> e E<sub>10</sub>, assim como observado nas curvas de TGA. Para as etapas de degradação do epóxi de maior v<sub>c</sub> e decomposição do resíduo de carbono, os mecanismos F<sub>3</sub> e A<sub>2</sub> apresentam uma boa correlação com os valores experimentais com erros médios inferiores a 0,6%. Estes mecanismos são os mesmos validados pela composição S<sub>5</sub> corroborando a similaridade das estruturas de ambos os sistemas.

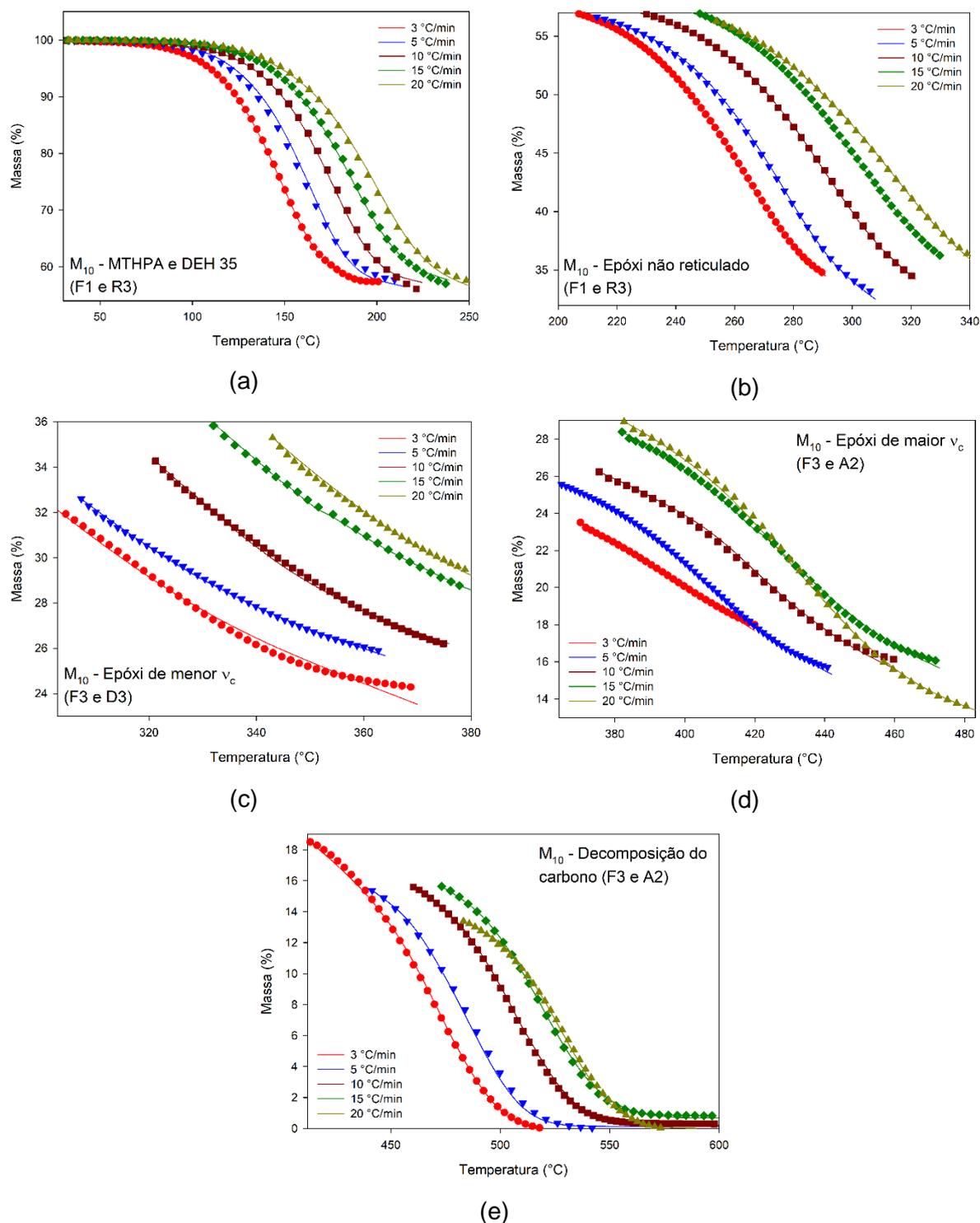


Figura 52 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição M<sub>10</sub> (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) epóxi de maior  $v_c$ , (e) decomposição do resíduo de carbono.

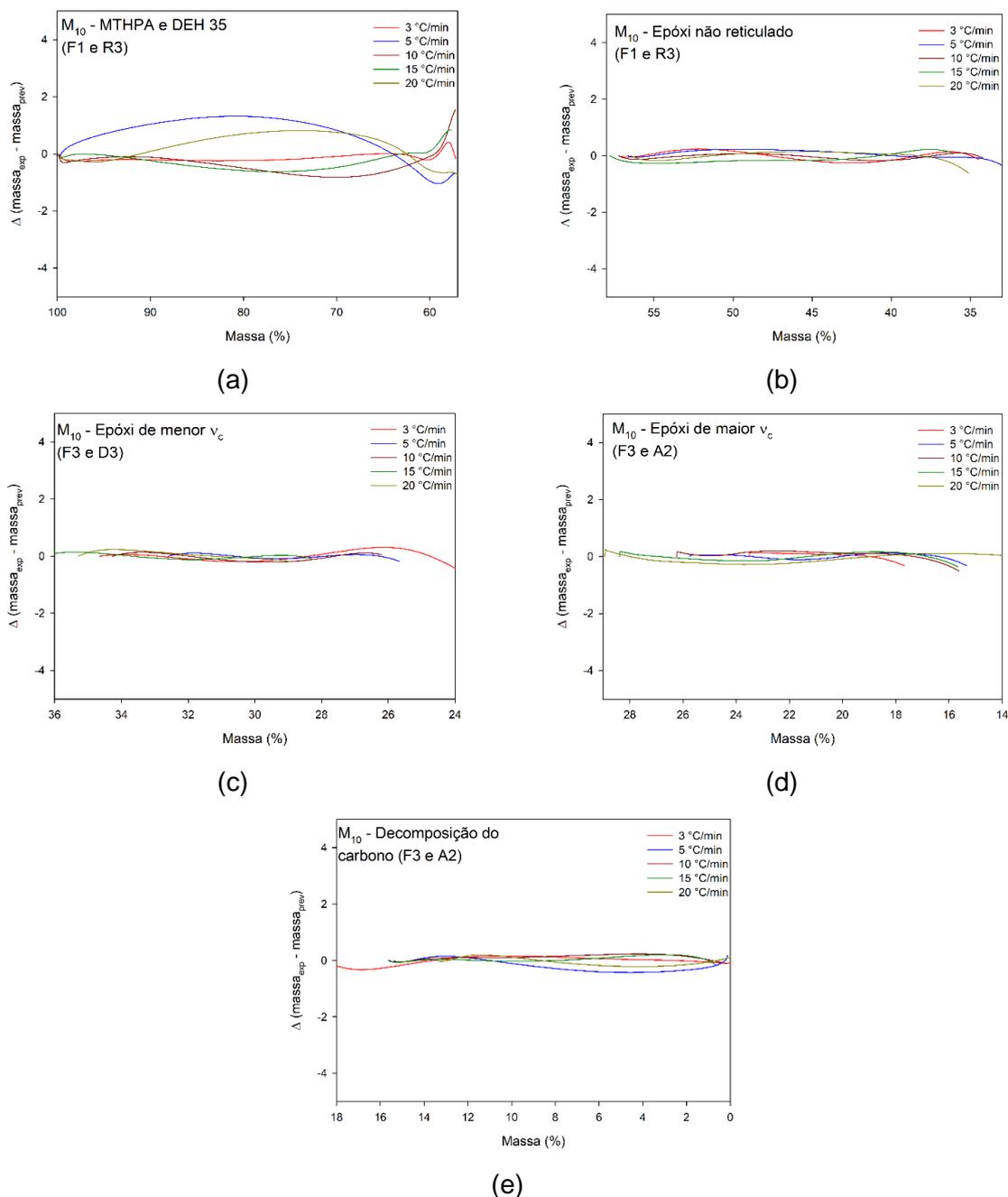


Figura 53 – Discrepância entre os valores experimentais e teóricos ( $\Delta$ ) da massa em função da massa estimados a partir dos mecanismos de degradação indicados para a composição  $M_{10}$  (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) epóxi de maior  $v_c$ , (e) decomposição do resíduo de carbono.

#### 4.1.8 Comparação dos modelos cinéticos de degradação

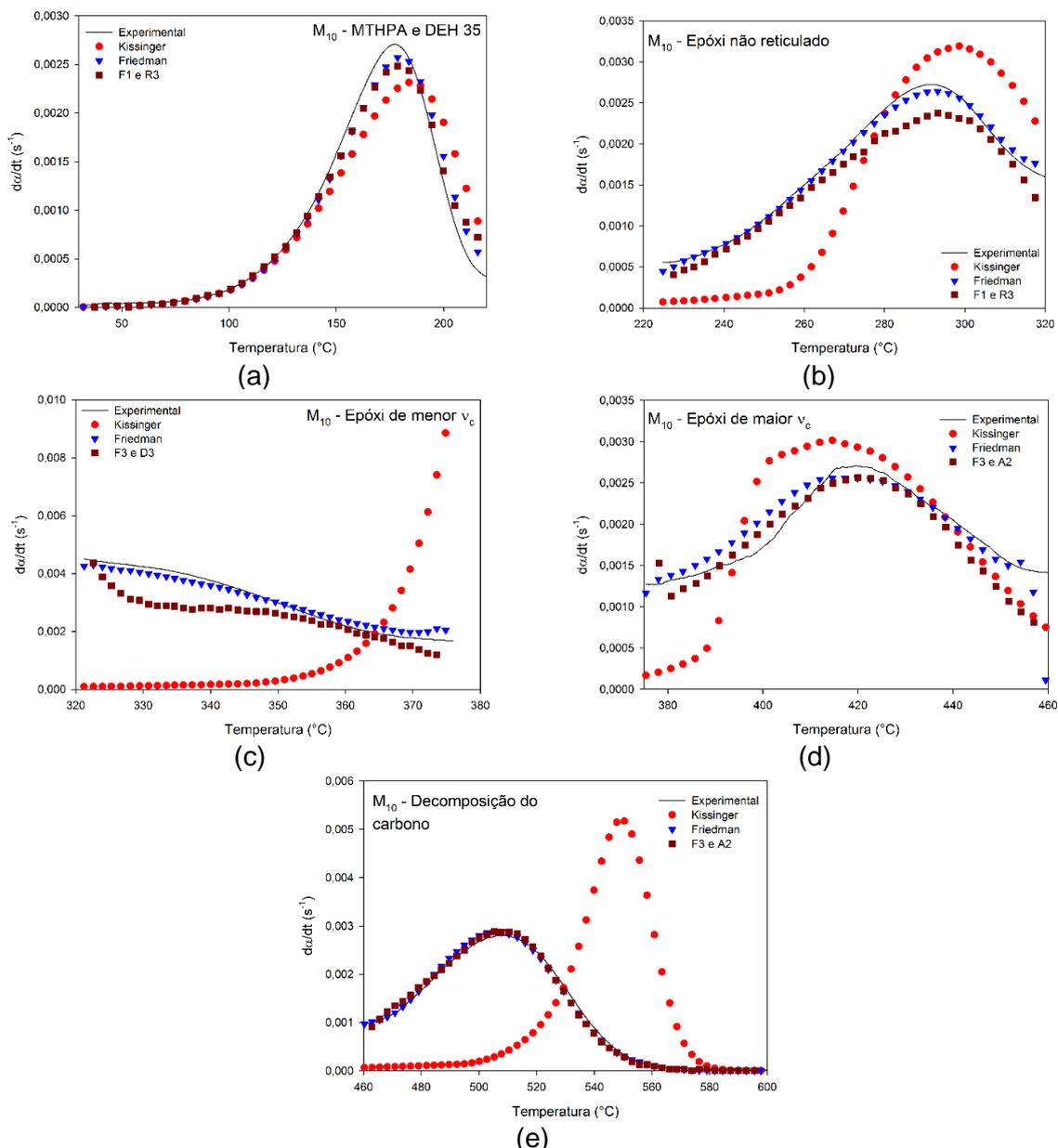
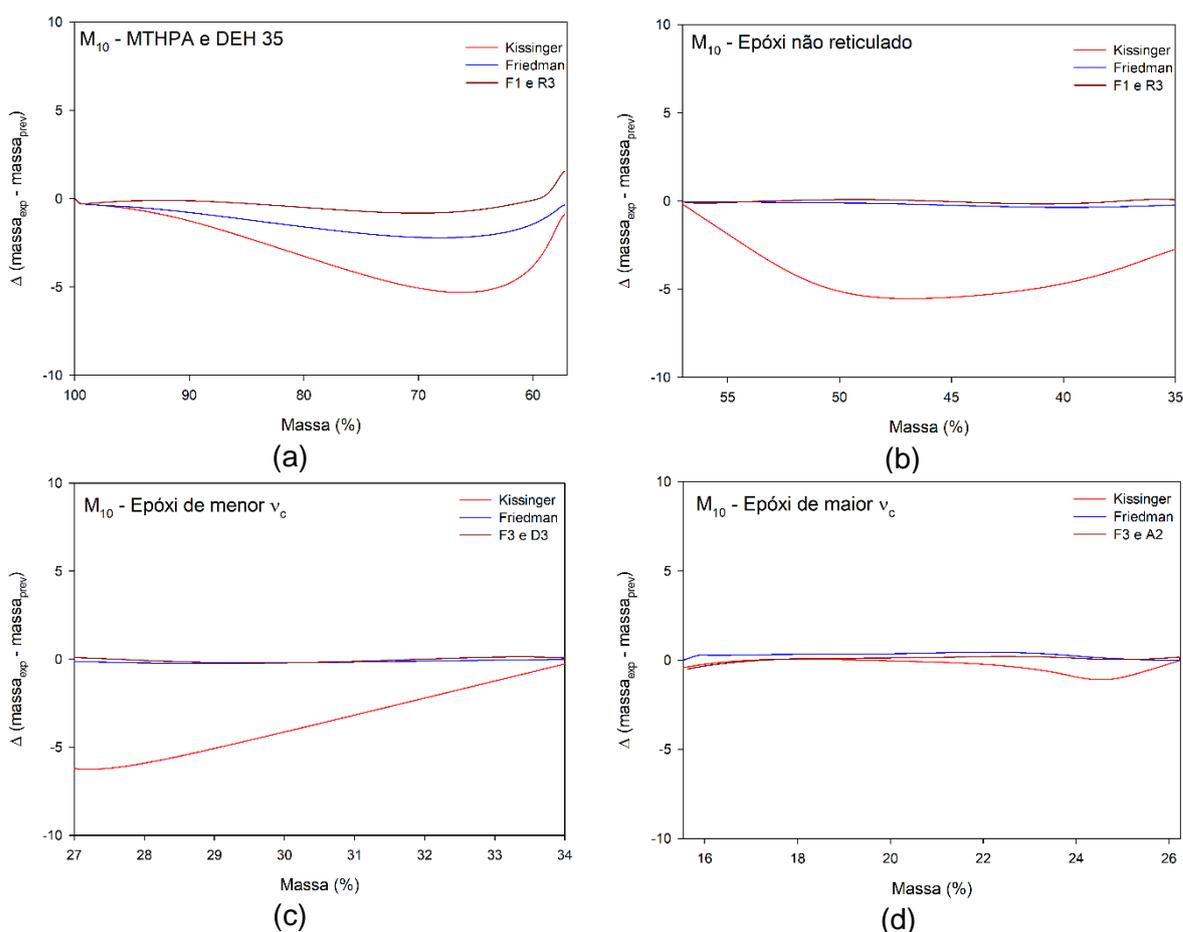


Figura 54 – Comparação entre os valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) de  $da/dt$  em função da temperatura de diferentes modelos sob a taxa de  $10^{\circ}C/min$  para a composição  $M_{10}$  (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) epóxi de maior  $v_c$ , (e) decomposição do resíduo de carbono.

Para selecionar o modelo cinético de degradação que apresenta uma melhor correlação com os resultados experimentais, as curvas de  $da/dt$  dos valores experimentais e teóricos dos diferentes modelos em função da temperatura e a discrepância destes valores em função da massa estão ilustrados na Figura 54 e Figura 55. O modelo de Kissinger falha em descrever as reações de degradação de todas as composições, assim como já demonstrado na seção 4.1.7.1, apresentando um erro máximo de 12% na etapa de decomposição do resíduo de carbono da

composição  $M_{10}$ . Em todas as etapas de decomposição, o modelo de Friedman isoconversional e o modelo baseado nos mecanismos de degradação apresentaram um bom ajuste com discrepâncias inferiores a 1%, indicando que tais modelos apresentam um melhor desempenho para descrever as reações de degradação dos diferentes sistemas estudados neste trabalho. O modelo de Friedman é uma ferramenta útil, pois é capaz de estimar as funções para a  $E_a$  e o fator pré-exponencial ao longo de todo o grau de conversão relativo. Por outro lado, o modelo baseado nos mecanismos de reação permite identificar quais processos físicos estão envolvidos durante a reação de degradação. Logo, o uso de ambos os modelos é de suma importância para ter um conhecimento total dos parâmetros cinéticos e mecanísticos das reações.



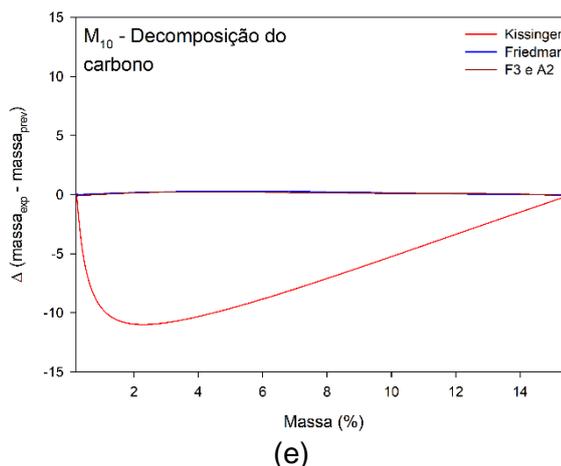


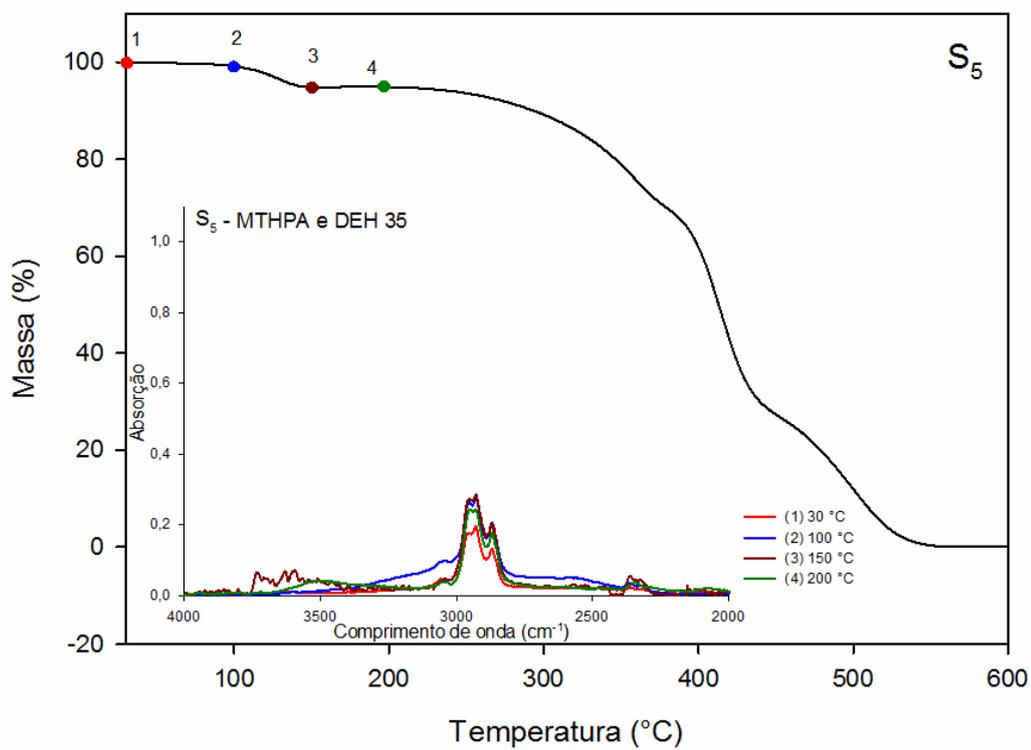
Figura 55 – Discrepância entre os valores teóricos e experimentais ( $\Delta$ ) da massa em função da massa de diferentes modelos cinéticos para a composição M<sub>10</sub> (a) decomposição do MTHPA e DEH 35, (b) degradação do epóxi não reticulado, (c) degradação do epóxi de menor  $v_c$ , (d) epóxi de maior  $v_c$ , (e) decomposição do resíduo de carbono.

#### 4.1.9 ESTUDO DO SUBPRODUTO DE DEGRADAÇÃO POR FTIR

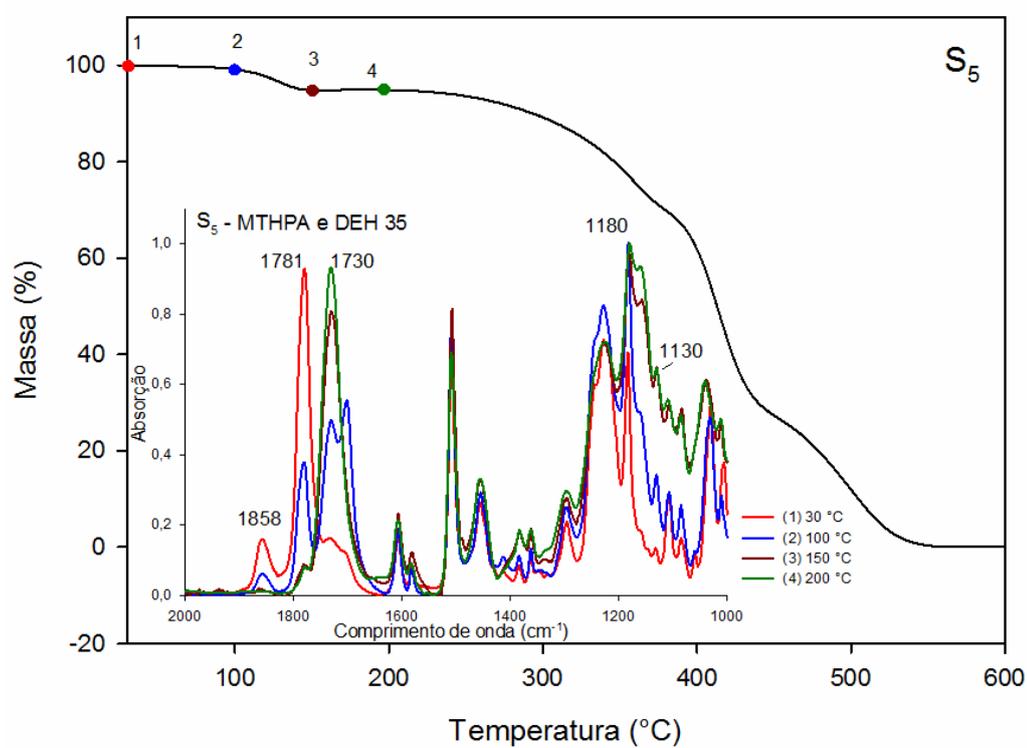
Espectros de FTIR foram obtidos em diferentes temperaturas para as faixas de decomposição. A Figura 56 ilustra os espectros referentes a faixa de decomposição do MTHPA e DEH 35 para a composição S<sub>5</sub>. Visto que a análise de degradação por TGA foi realizada em amostras não submetidas ao processo de cura, é possível observar pelos espectros de FTIR não somente o efeito da temperatura sobre a reação de degradação, como também a reação de cura. Isto pode ser ilustrado pela diminuição no espectro das bandas em 905 cm<sup>-1</sup> e 830 cm<sup>-1</sup> – associado aos estiramentos das ligações C–O e C–O–C anel oxirano respectivamente – seguido de um aumento da banda 3490 cm<sup>-1</sup> – resultado da conversão dos anéis oxiranos em –OH – (Fraga *et al.*, 2001; Nikolic *et al.*, 2010; González *et al.*, 2012b).

A decomposição do MTHPA pode ser observada pela diminuição das bandas 1858 e 1781 cm<sup>-1</sup> ambas características da ligação –C=O. No entanto, a decomposição do MTHPA não foi completa, uma vez que este reagente representa 45%<sup>1</sup> em massa da mistura S<sub>5</sub> e apenas 5% foi decomposto nessa etapa. Baseado nisto, parte do MTHPA participou da reação de reticulação pela conversão das carbonilas e éteres do MTHPA em grupos éster resultando um aumento da banda 1730 cm<sup>-1</sup> (Liu *et al.*, 2007; González *et al.*, 2012b; Montero *et al.*, 2013).

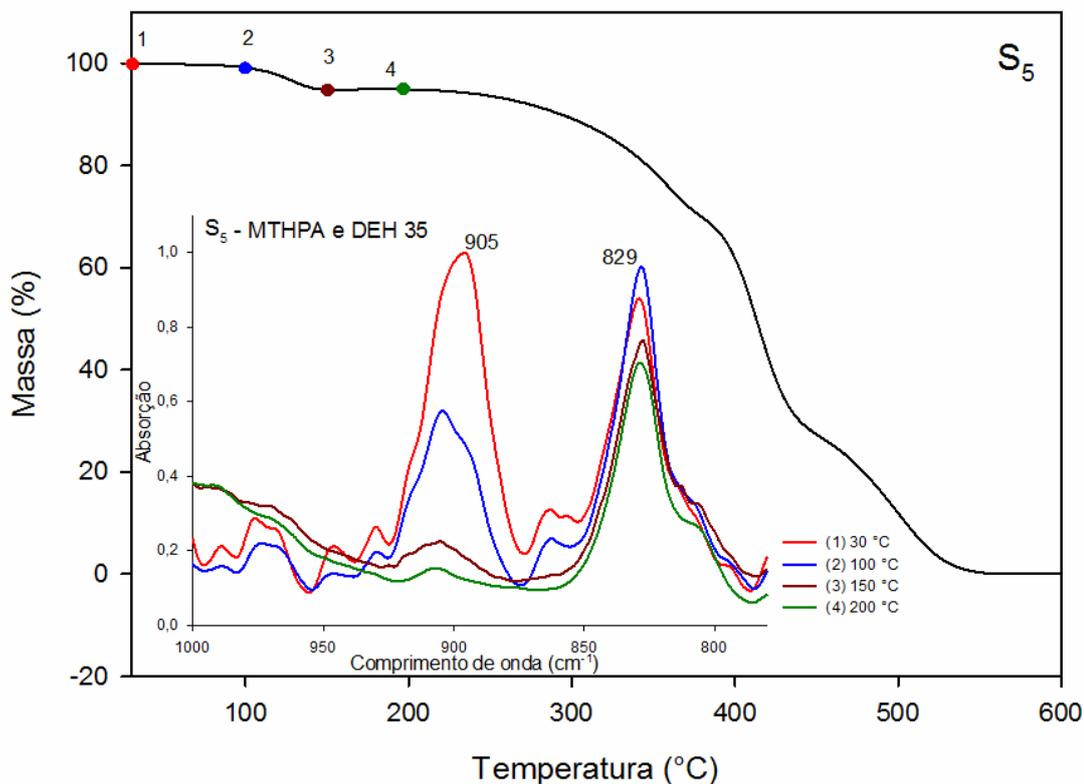
<sup>1</sup> O reagente MTHPA compõe cerca de 45% em massa do total da mistura S<sub>5</sub> composto por 100:87:5 pcr (epóxi:reticulante:DEH 35)



(a)



(b)



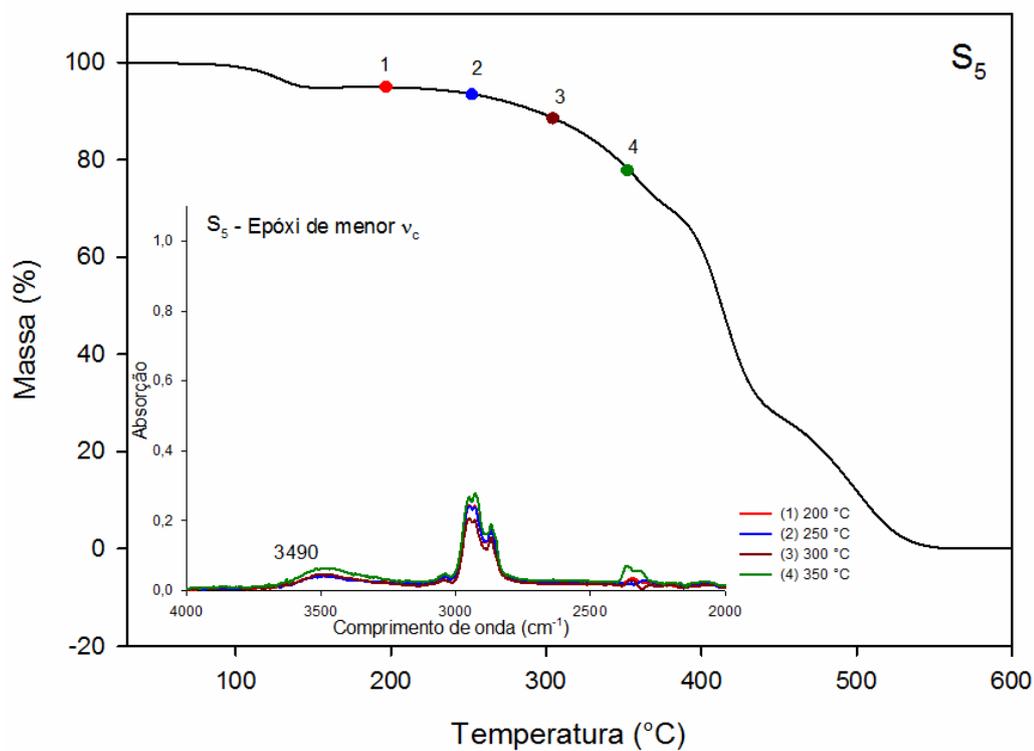
(c)

Figura 56 – Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a decomposição do MTHPA e DEH 35 da composição  $S_5$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a)  $\lambda = 4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ , (b)  $\lambda = 2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , (c)  $\lambda = 1000\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ .

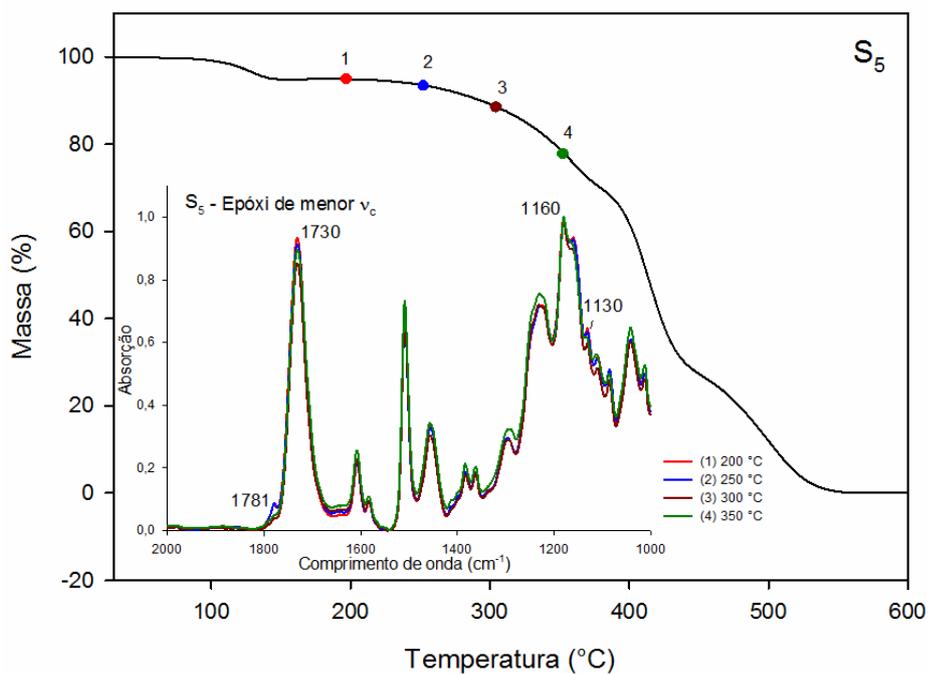
Além da mudança das bandas características ao MTHPA e do anel oxirano é possível identificar o processo de cura pelo aumento das bandas dos grupos éteres (C–O–C) formados pela abertura do MTHPA, e pela ligação do reticulante com a cadeia principal do epóxi. Tais grupos são característicos das bandas  $1180$ ,  $1160$ ,  $1130$  e  $1082\text{ cm}^{-1}$ . Este aumento torna-se tão intenso que acaba por sobrepor também as bandas  $1110$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$  associadas a deformação da ligação C–H do anel aromático (Smith *et al.*, 1984; Liu *et al.*, 2007; Ramírez *et al.*, 2008).

Nos espectros de FTIR obtidos nas temperaturas correspondentes a degradação do epóxi de menor  $v_c$ , exposto na Figura 57, observa-se o consumo dos grupos funcionais participantes da reação de cura – anel oxirano (banda  $905\text{ cm}^{-1}$ ) e a carbonila do MTHPA (banda  $1781\text{ cm}^{-1}$ ) – que é finalizado em temperaturas superiores a  $250\text{ °C}$ . Nesta etapa, a degradação ocorre a partir de  $300\text{ °C}$  e é identificada pela diminuição das bandas dos grupos éteres do MTHPA na banda  $1730\text{ cm}^{-1}$  e das ligações primárias entre cadeias do epóxi características das bandas  $1160$ ,

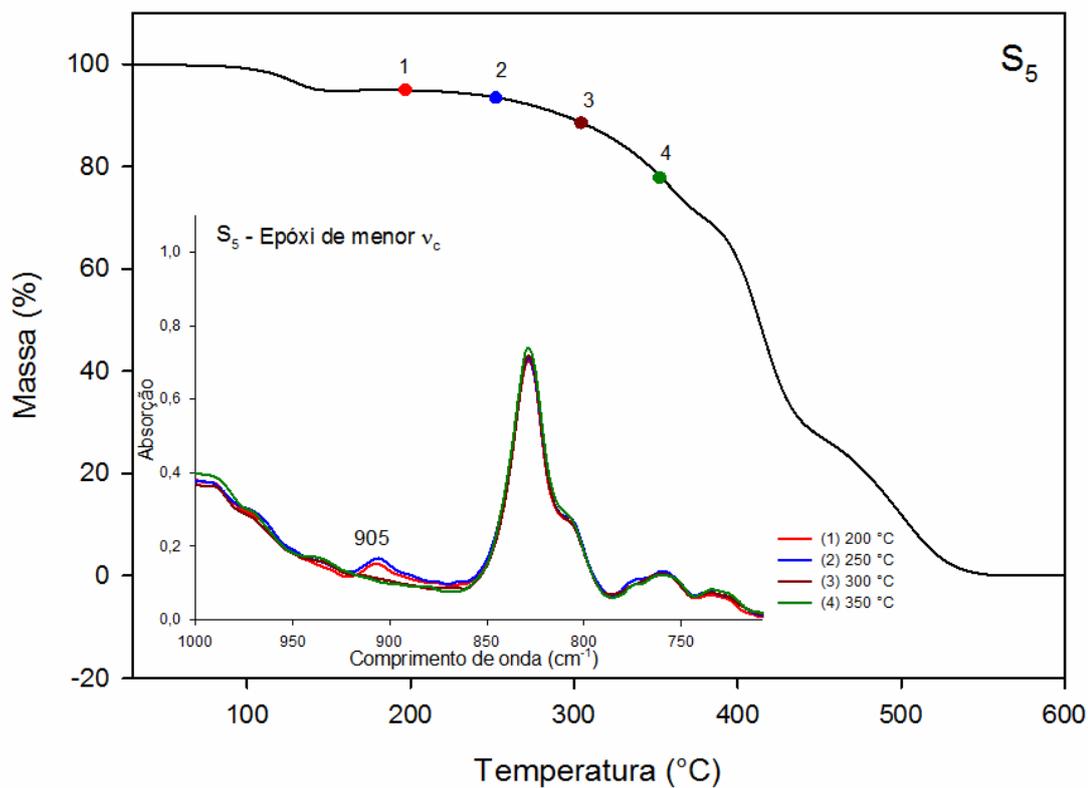
1130 e  $1082\text{ cm}^{-1}$ . A quebra destas ligações C–O–C entre cadeias promove a formação de grupos –C–OH justificando o aumento da banda  $3490\text{ cm}^{-1}$  (Liu *et al.*, 2017). Um possível esquema de degradação do epóxi de menor  $v_c$  está exposto na Figura 58.



(a)



(b)



(c)

Figura 57 - Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a degradação do epóxi de menor  $v_c$  da composição  $S_5$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a)  $\lambda = 4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $\lambda = 2000-1000 \text{ cm}^{-1}$ , (c)  $\lambda = 1000-780 \text{ cm}^{-1}$ .

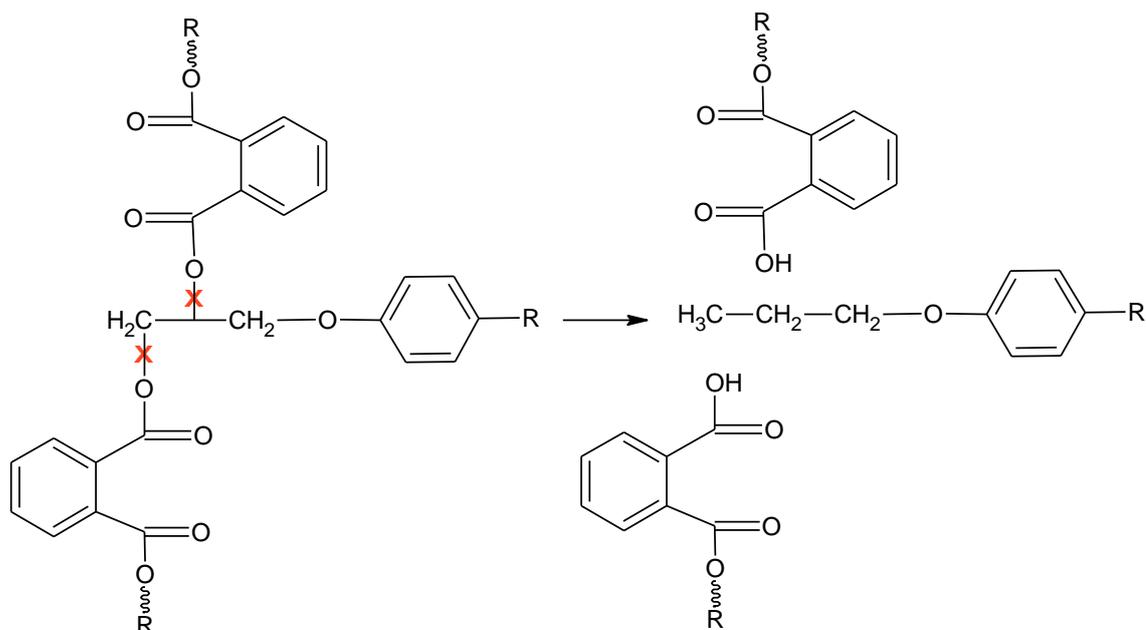
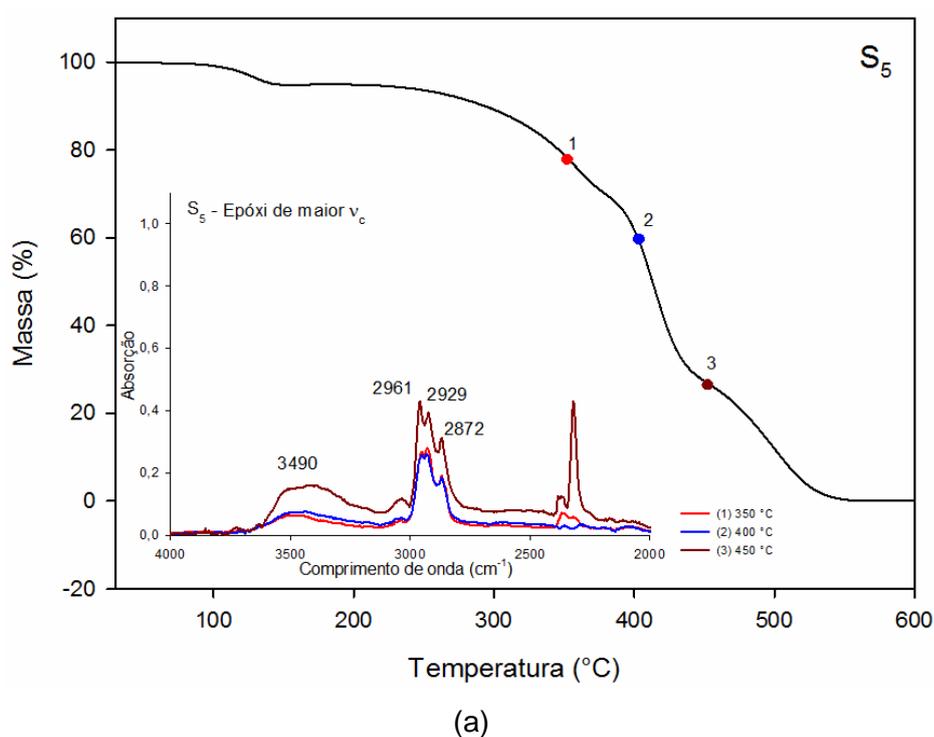
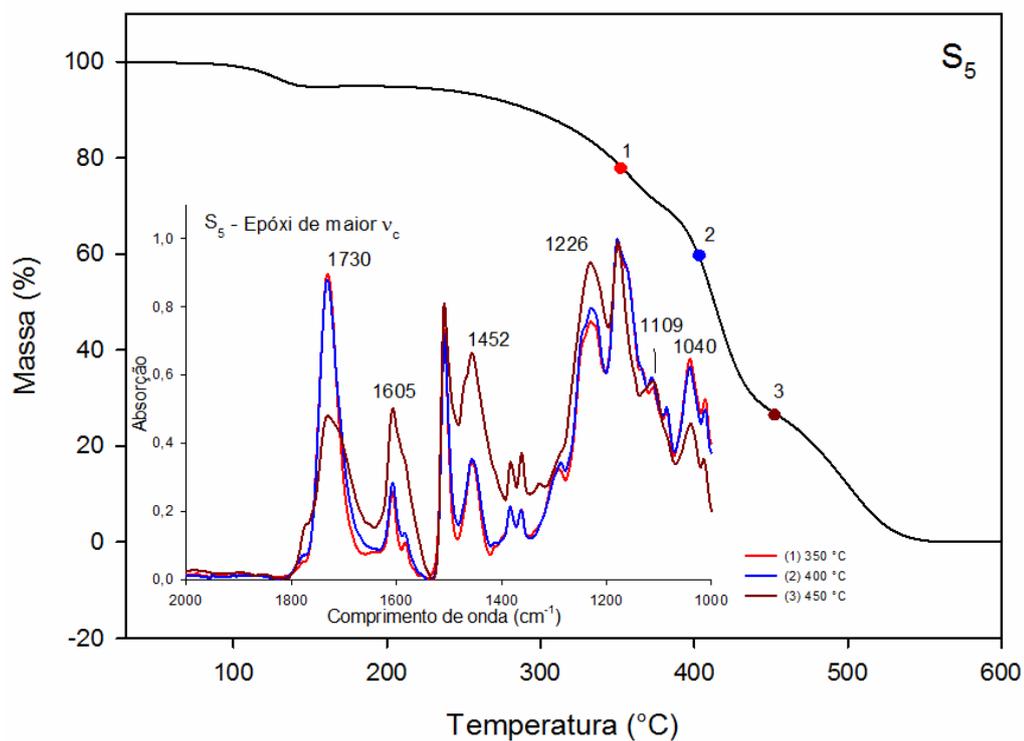


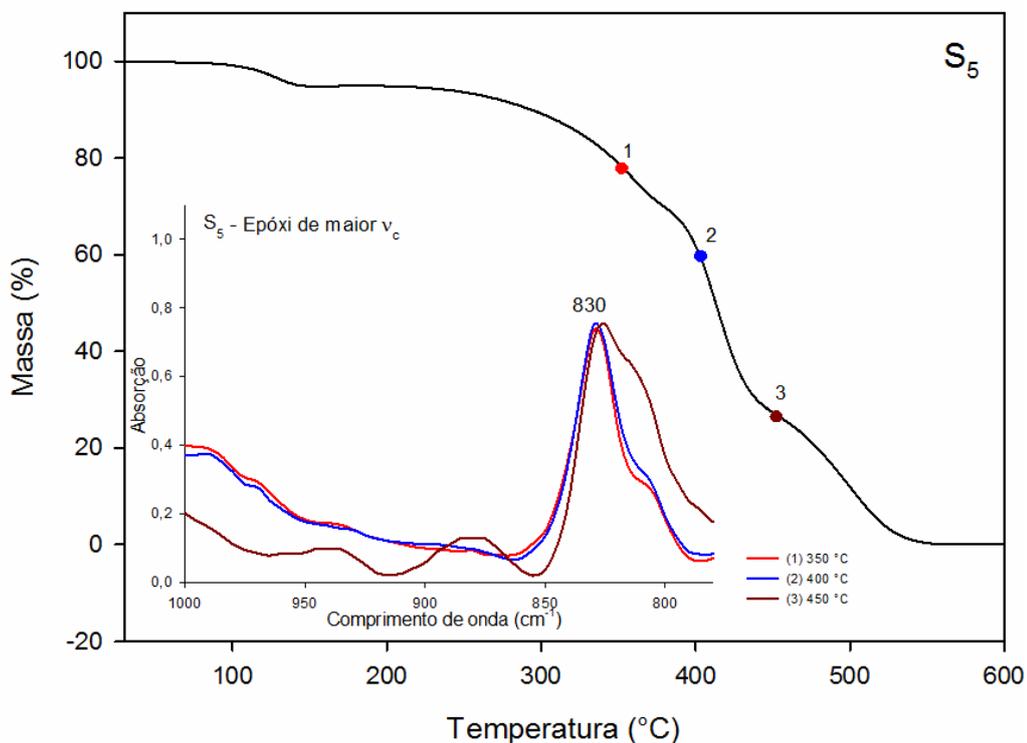
Figura 58 – Reação de degradação para o epóxi de menor  $v_c$ .

Há uma continuação da quebra das ligações C–O–C na etapa de degradação do epóxi de maior  $v_c$ , ilustrado na Figura 59, onde há uma diminuição total das bandas 1130 e 1082  $\text{cm}^{-1}$  estas que são sobrepostas pela banda 1109  $\text{cm}^{-1}$  característica das ligações C–O–anel aromático presentes na cadeia principal do epóxi. Além disso há um aumento da banda 3490  $\text{cm}^{-1}$ , em razão das quebras de ligações C–O–C formando –C–OH assim como também foi observado na etapa de decomposição do epóxi de menor  $v_c$ . Na temperatura de 450 °C, há uma diminuição significativa da banda 1730  $\text{cm}^{-1}$  – característica da ligação éster C=O do MTHPA – o que pode indicar o início da decomposição do MTHPA ligado à cadeia do epóxi. É nesta temperatura que é iniciado o processo de degradação do epóxi evidenciado pelo destacamento dos anéis aromáticos associados pelo aumento das bandas 1605 e 1402  $\text{cm}^{-1}$  – caracterizado pela deformação das ligações C=C do anel –, o aumento da banda 1510  $\text{cm}^{-1}$  e a diminuição da banda 1040  $\text{cm}^{-1}$  – referente a deformação da ligação CH do anel aromático –. Além disso, autores sugerem que a degradação do epóxi também é seguida pelo destacamento, quebra e oxidação dos grupos –CH<sub>2</sub>–, –CH<sub>3</sub>, –OH o que pode justificar o aumento das bandas 2961, 2929 e 2872  $\text{cm}^{-1}$  (Liu *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2017). A Figura 60 ilustra um esquema dos possíveis sítios suscetíveis à quebra de ligações durante a reação de degradação do epóxi reticulado de maior  $v_c$ .





(b)



(c)

Figura 59 – Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a degradação do epóxi de maior  $v_c$  da composição  $S_5$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a)  $\lambda = 4000-2000\text{ cm}^{-1}$ , (b)  $\lambda = 2000-1000\text{ cm}^{-1}$ , (c)  $\lambda = 1000-780\text{ cm}^{-1}$ .

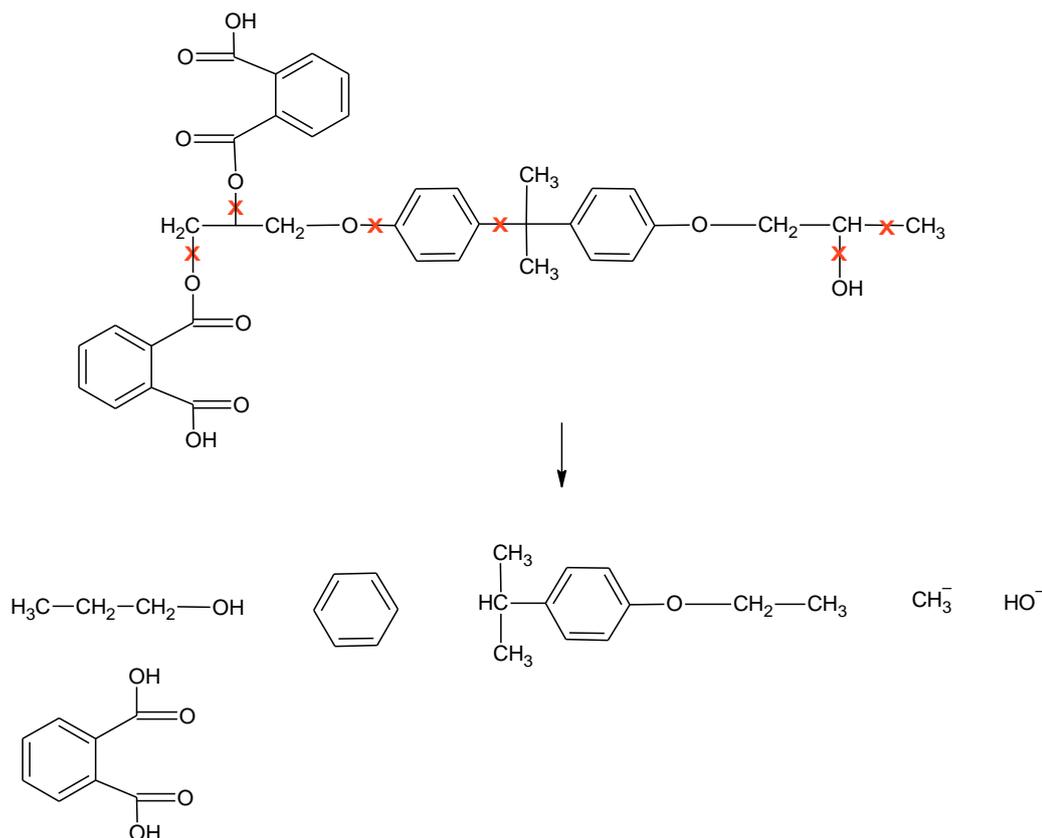
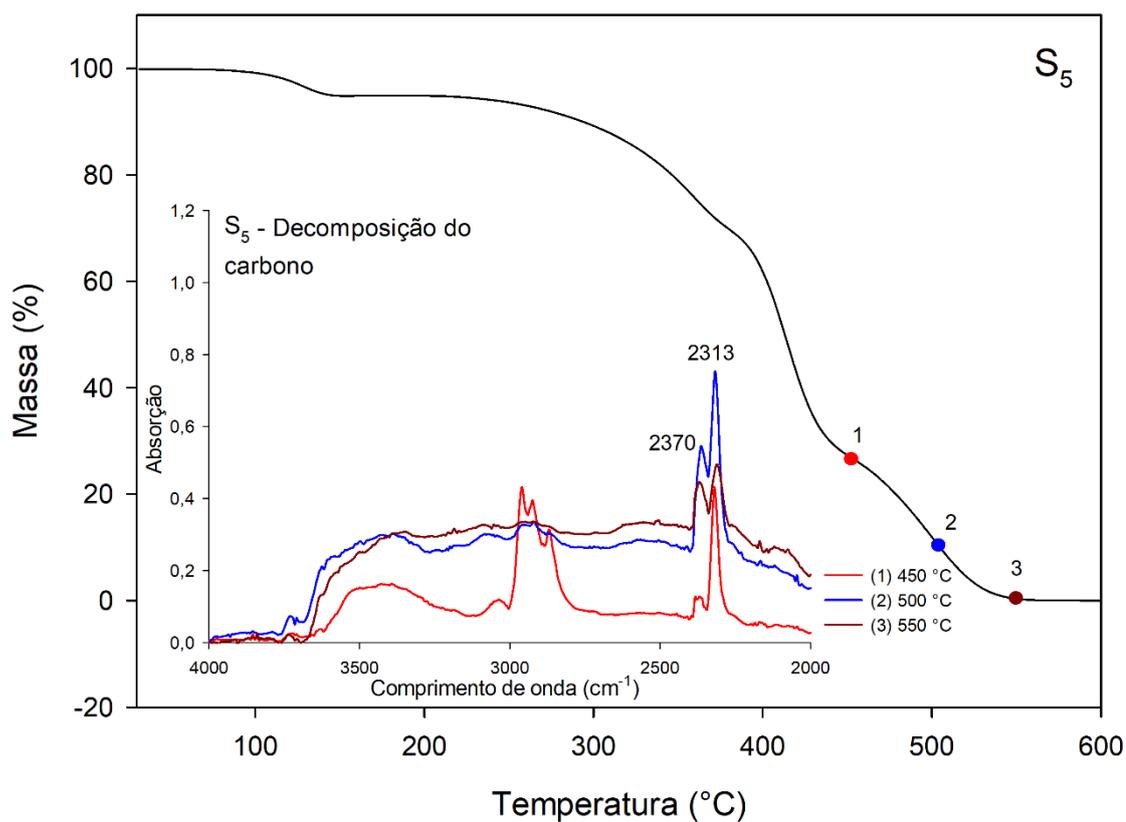
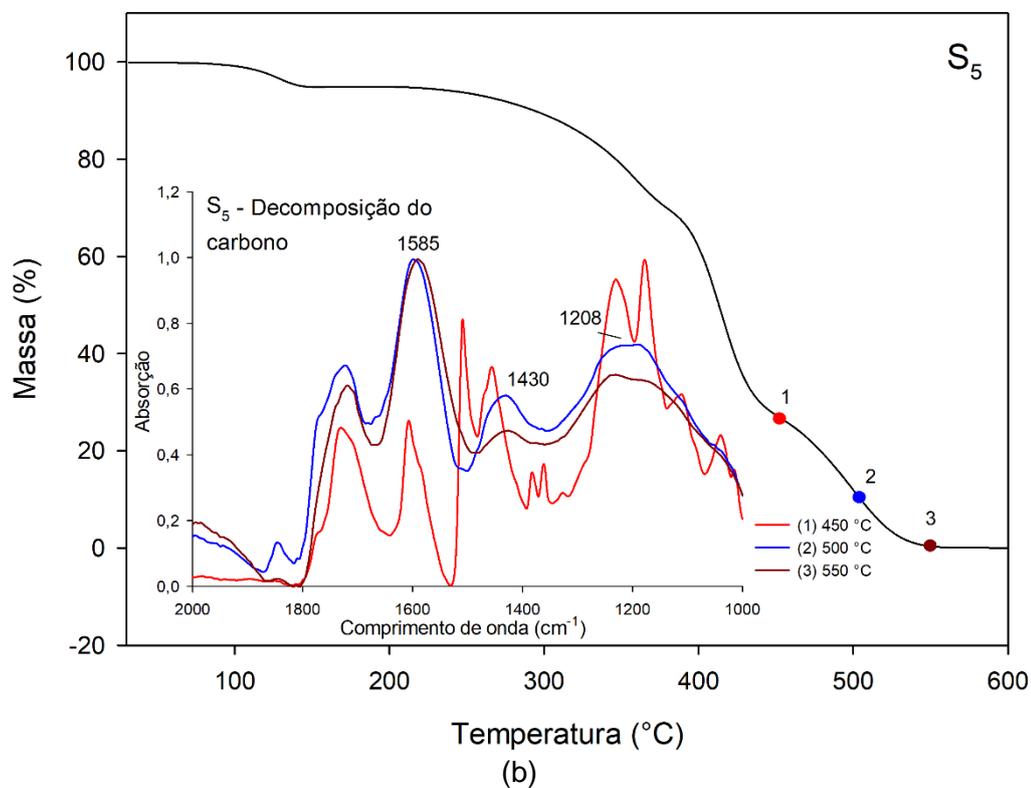


Figura 60 – Reação de degradação para o epóxi de maior  $v_c$ .

A Figura 61 ilustra os espectros de FTIR na faixa de decomposição do resíduo de carbono para a composição S<sub>5</sub>. Na temperatura de 500 °C há um consumo total das ligações do anel oxirano ilustrado pelo desaparecimento da banda 830  $\text{cm}^{-1}$ . Observa-se uma sobreposição de bandas restando apenas as bandas 1585, 1430 e 1208  $\text{cm}^{-1}$  associadas aos anéis aromáticos, sugerindo que nas etapas finais de degradação apenas estes grupos são remanescentes. Tal fenômeno foi observado por Liu *et al.* (2007), no qual em temperaturas acima de 450 °C, apesar de haver quebra de ligações de outros grupos funcionais, como éteres e as hidroxilas, a principal reação de degradação nesta faixa de temperatura está associada à carbonização e oxidação dos anéis aromáticos do epóxi. A afirmação está de acordo com os espectros observados para a composição S<sub>5</sub>. Além disso, nota-se um aumento das bandas 2370 e 2313  $\text{cm}^{-1}$  associadas à deformação assimétrica do  $\text{CO}_2$  corroborando o processo de oxidação dos subprodutos de carbonos resultante da quebra de ligações da cadeia principal.



(a)



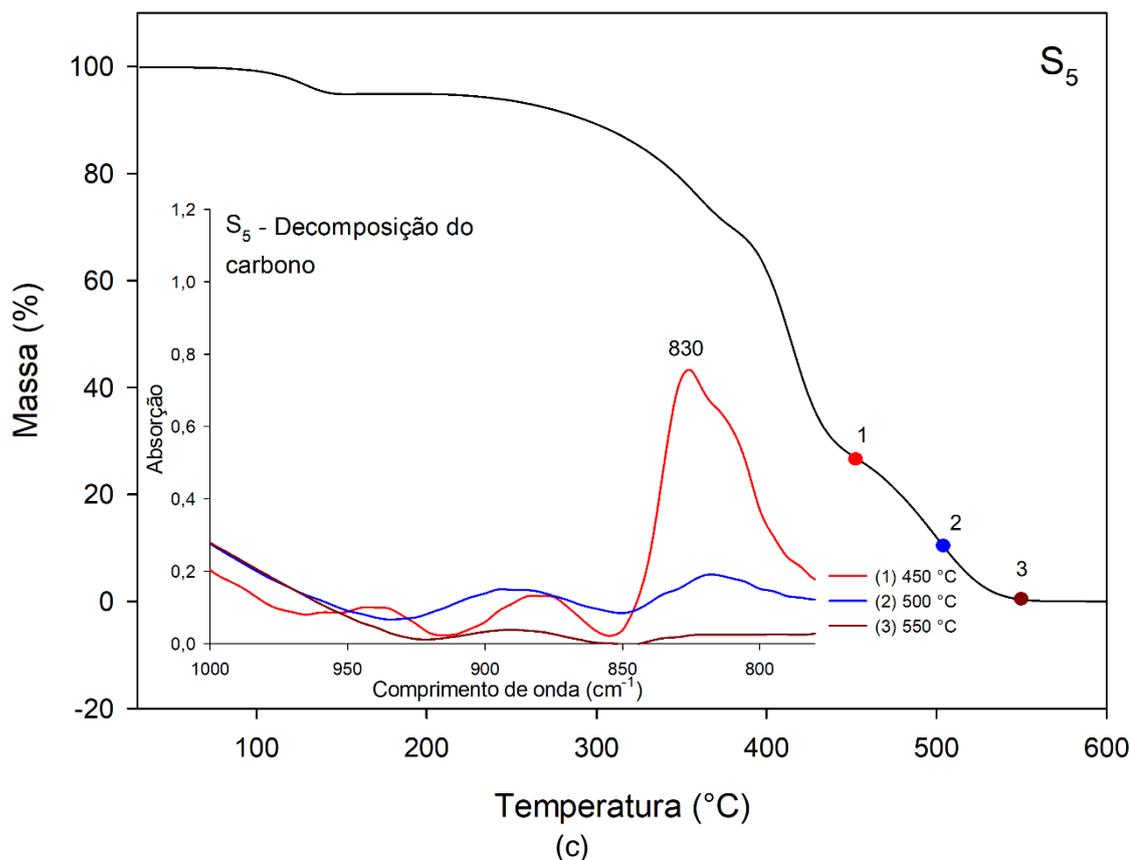
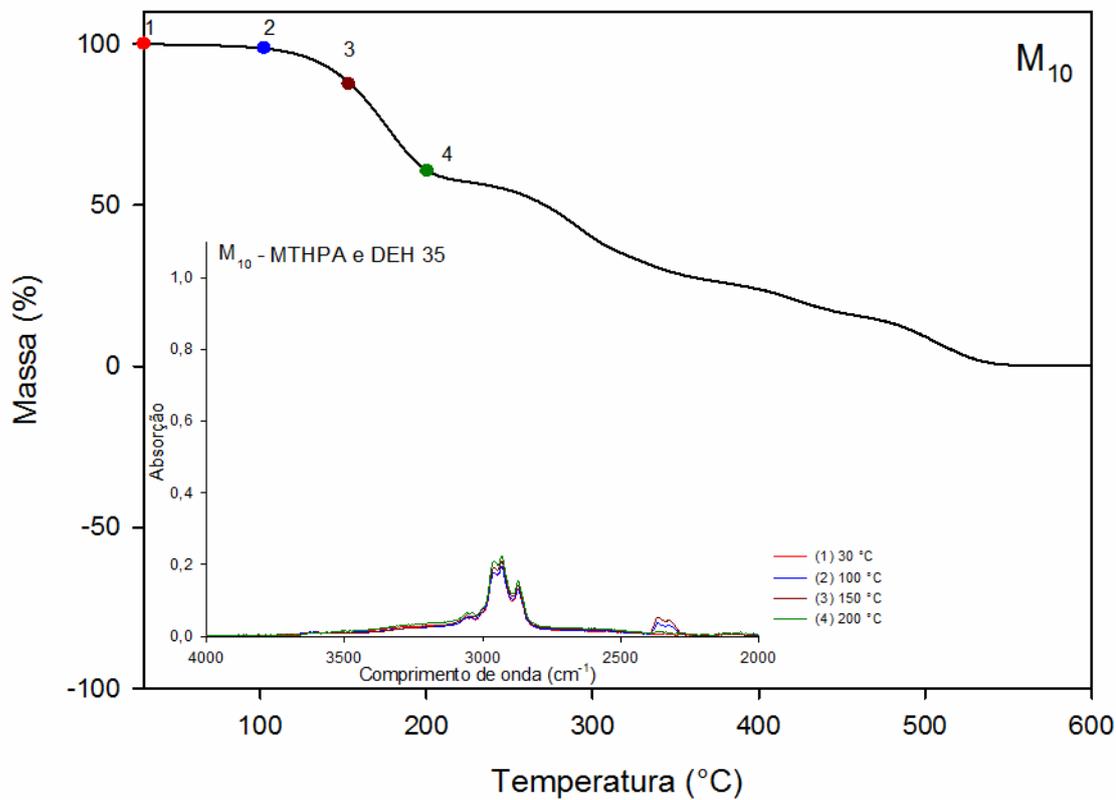


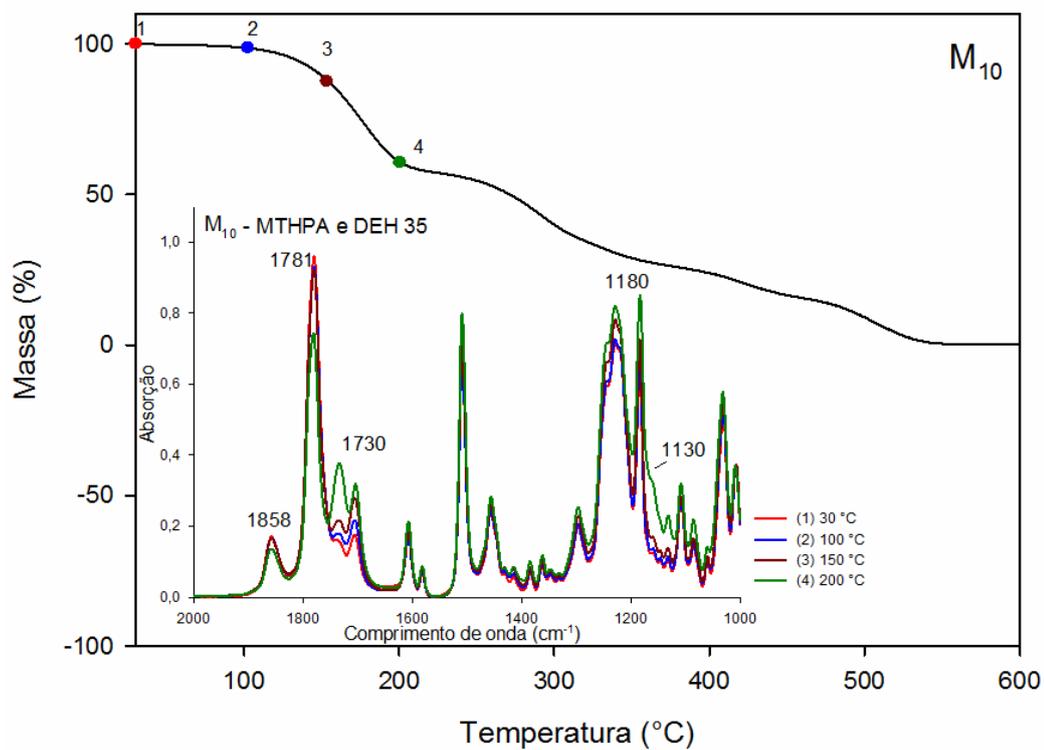
Figura 61 - Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para decomposição do resíduo de carbono da composição  $S_5$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a)  $\lambda = 4000-2000\text{ cm}^{-1}$ , (b)  $\lambda = 2000-1000\text{ cm}^{-1}$ , (c)  $\lambda = 1000-780\text{ cm}^{-1}$ .

Assim como a composição  $S_5$ , com intuito de melhor esclarecer o efeito da membrana nas reações químicas de degradação e, conseqüentemente, de cura, espectros de FTIR em diferentes temperaturas de degradação foram obtidos. Estes espectros para a decomposição do MTHPA da composição  $M_{10}$  estão ilustrados na Figura 62. As reações de cura também são visualizadas nesta etapa em razão da diminuição da intensidade dos espectros em  $905$  e  $830\text{ cm}^{-1}$  do anel oxirano, diminuição das bandas  $1858$  e  $1781\text{ cm}^{-1}$  características da ligação  $\text{-C=O}$ , e pelo aumento da banda  $1730\text{ cm}^{-1}$  associadas aos ésteres formados no MTHPA durante a reação de reticulação. No entanto, tais mudanças são menos intensas do que as observadas na composição  $S_5$ , o que indica que apesar da reação de cura do epóxi na presença da membrana da casca de ovo esteja ocorrendo, a reação é menos pronunciada nesta faixa de temperatura em comparação a composição com catalisador sintético. Isto justifica a maior decomposição do reagente MTHPA na composição  $M_{10}$  alcançando uma diferença de perda de massa de  $37,5\%$  em relação

a composição S<sub>5</sub> (Smith *et al.*, 1984; Liu *et al.*, 2007; Ramírez *et al.*, 2008; González *et al.*, 2012b; Montero *et al.*, 2013).



(a)



(b)

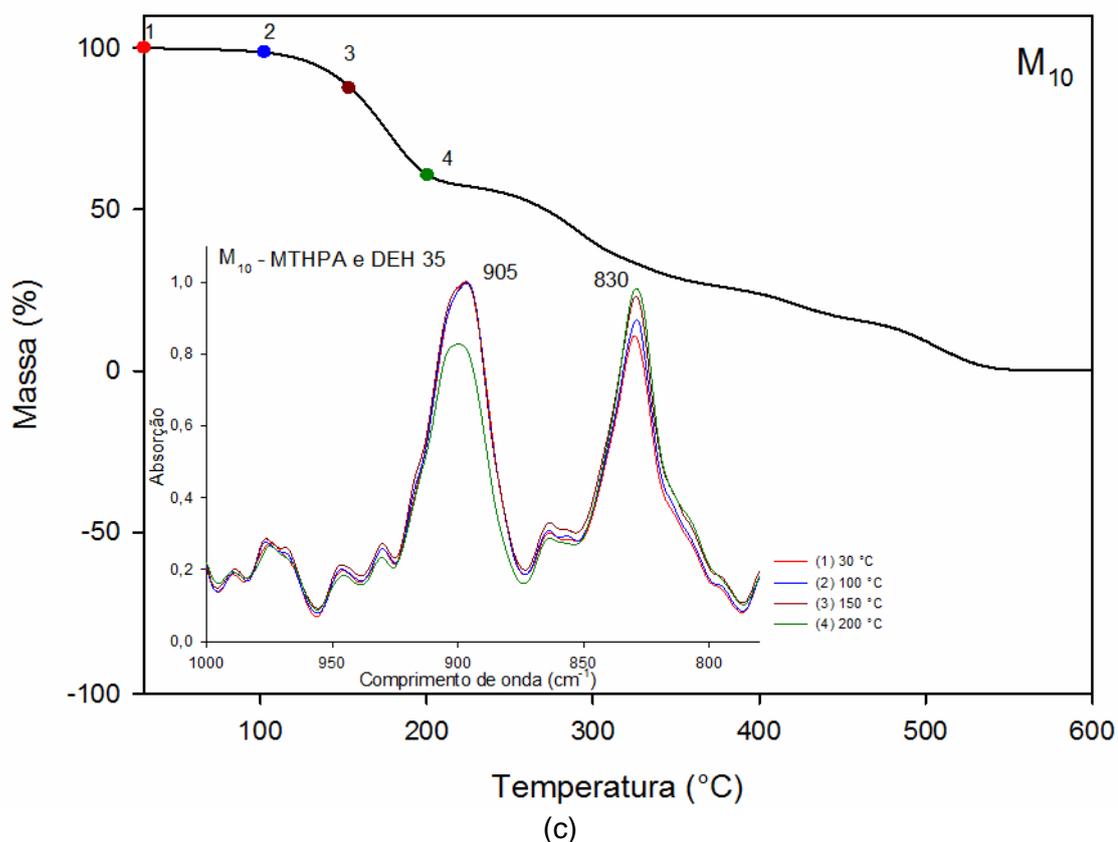
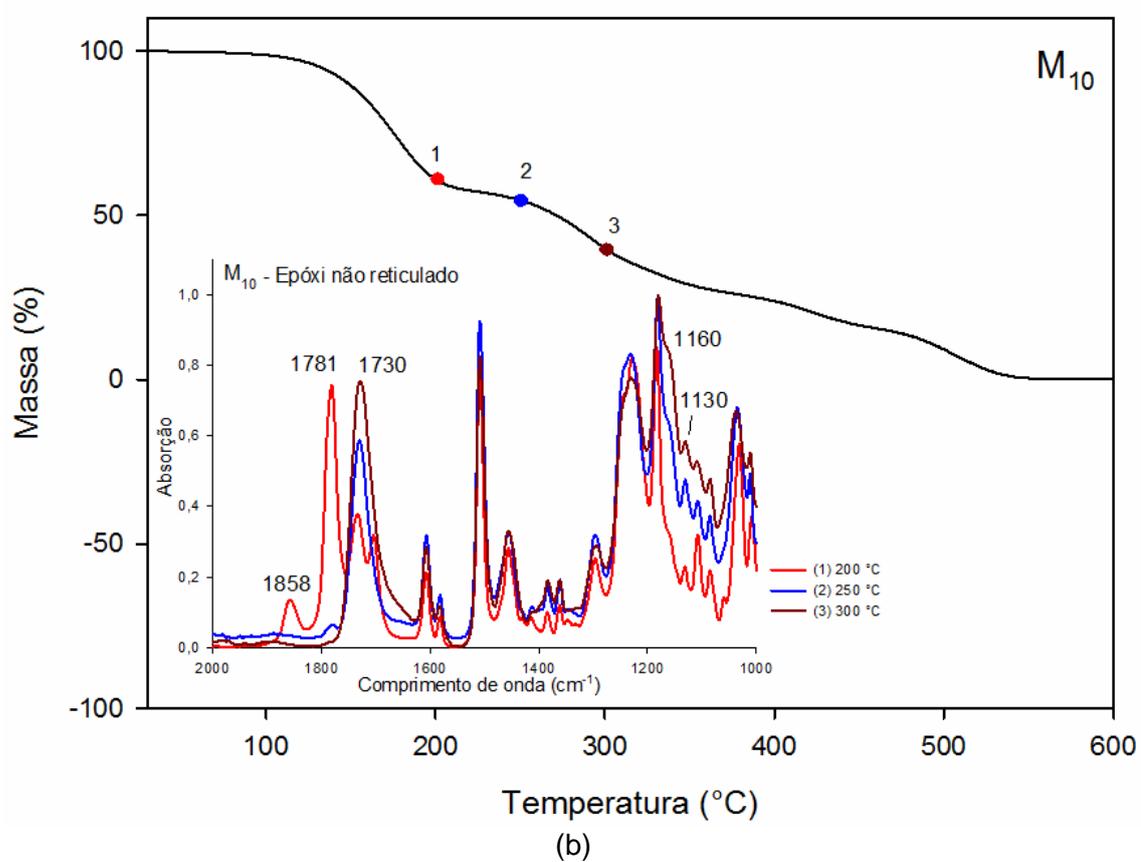
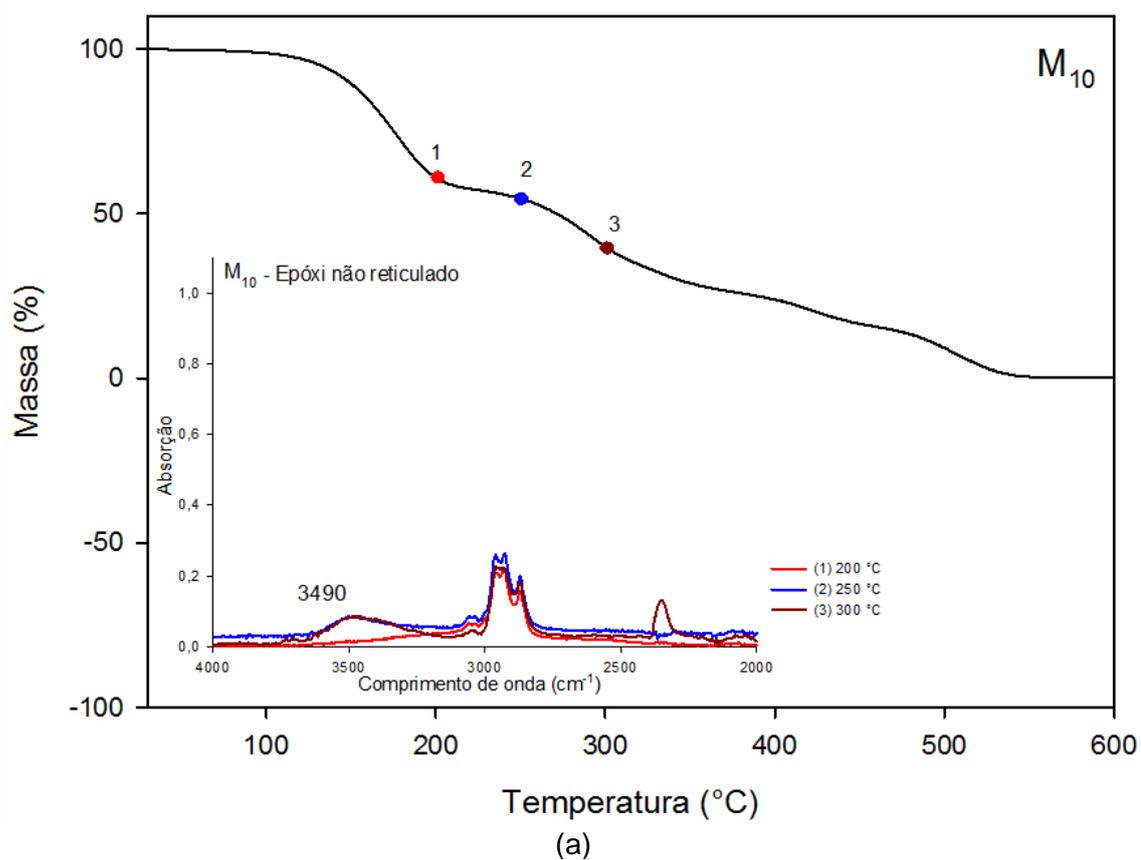
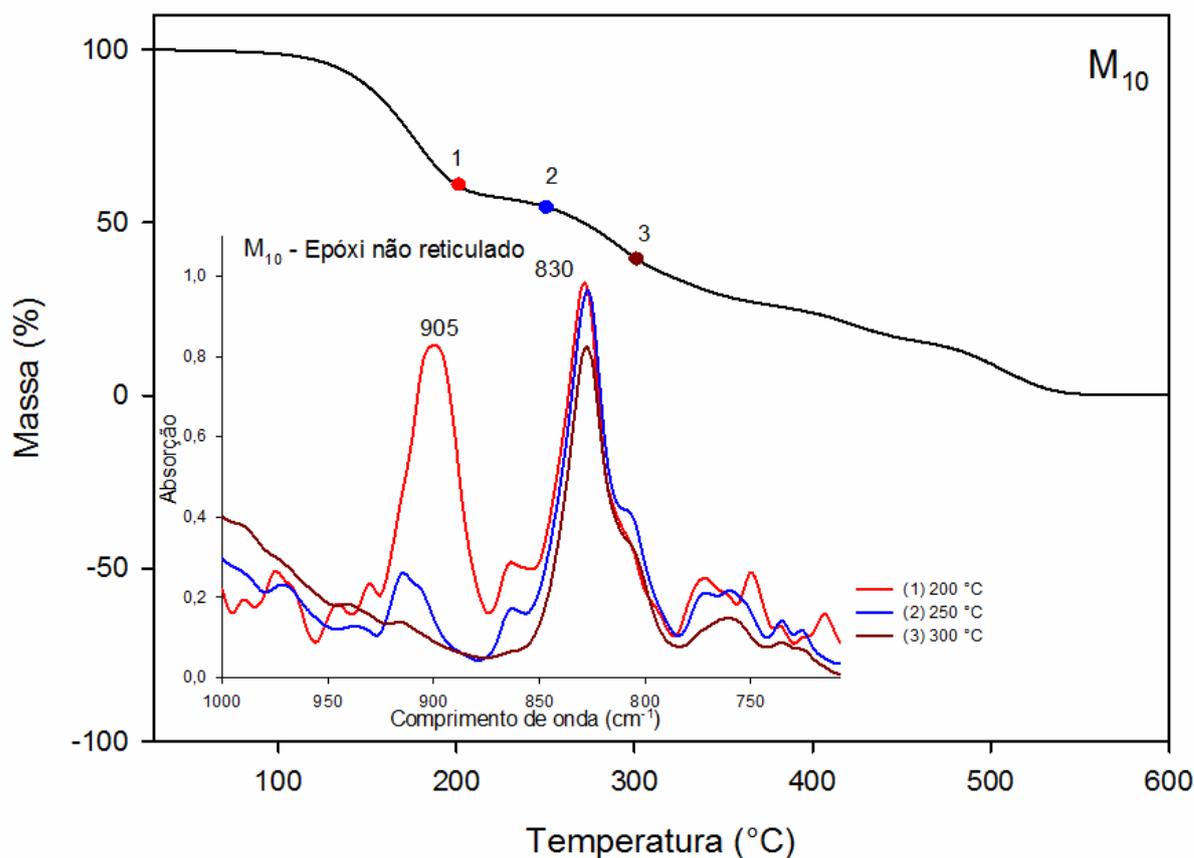


Figura 62 – Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a decomposição do MTHPA da composição M<sub>10</sub>, em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a)  $\lambda = 4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ , (b)  $\lambda = 2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , (c)  $\lambda = 1000\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ .

Para os espectros de FTIR relacionados à faixa de temperatura de degradação do epóxi não reticulado da composição M<sub>10</sub>, Figura 63, é possível observar que a reação de cura se estende até a temperatura de 300 °C, temperatura na qual há um consumo total dos anéis oxiranos – evidenciado pelo desaparecimento da banda 905  $\text{cm}^{-1}$  e diminuição da banda 830  $\text{cm}^{-1}$  –, e dos grupos  $\text{-C=O}$  – característico da ausência das bandas 1858 e 1781  $\text{cm}^{-1}$  – que são convertidos pelas ligações  $\text{C-O-C}$  do MTHPA. Diferentemente da composição S<sub>5</sub>, não é possível observar nenhum processo de degradação nesta faixa de temperatura, isto pode ser justificado pela sobreposição dos efeitos do aumento das bandas dos éteres  $\text{C-O-C}$  – em 1160, 1130 e 1082  $\text{cm}^{-1}$  – formados durante a reação de cura, e pela diminuição dessas mesmas bandas pela quebra de ligação entre o carbono da cadeia principal e o oxigênio do MTHPA, conforme demonstrado na Figura 58 (Smith *et al.*, 1984; Liu *et al.*, 2007; Ramírez *et al.*, 2008; González *et al.*, 2012b; Montero *et al.*, 2013).

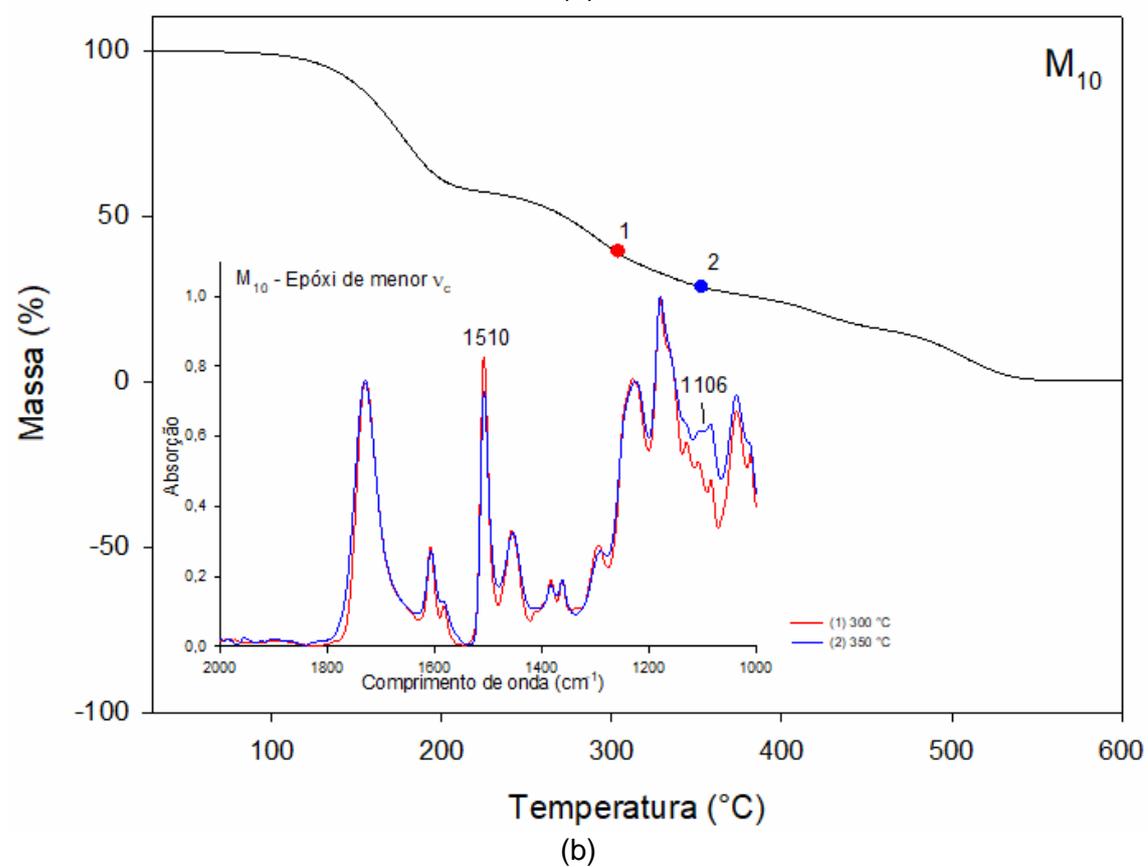
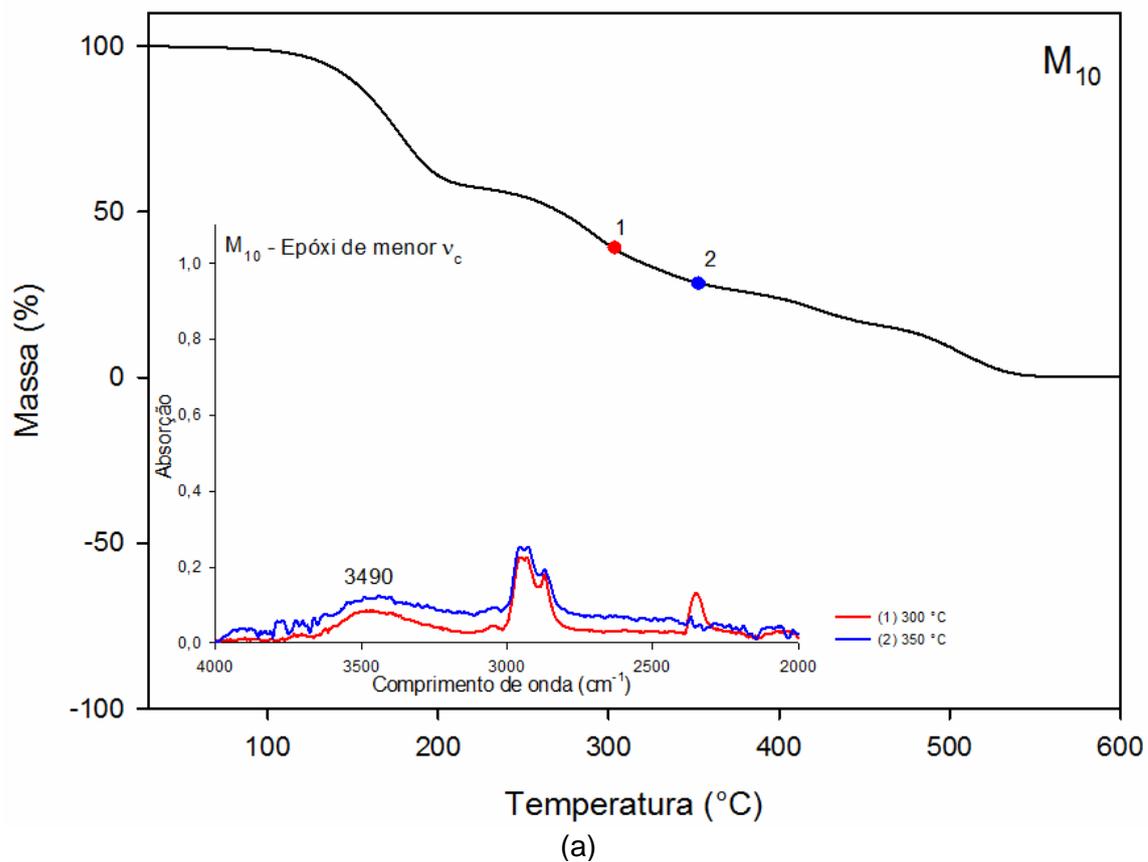




(c)

Figura 63 – Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a degradação do epóxi não reticulado da composição  $M_{10}$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a)  $\lambda = 4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ , (b)  $\lambda = 2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , (c)  $\lambda = 1000\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ .

Só é possível identificar o início do processo de quebra de ligações da composição  $M_{10}$  durante o processo de degradação do epóxi de menor  $v_c$ , demonstrado na Figura 64. Tais quebras podem estar associadas ao aumento da banda  $3490\text{ cm}^{-1}$  que podem ser formadas durante o destacamento do MTHPA da cadeia principal do epóxi formando  $\text{-OH}$ , assim exposto na Figura 58. Outro indício do destacamento do MTHPA é a sobreposição das bandas  $1130$  e  $1082\text{ cm}^{-1}$  – das ligações  $\text{C-O-C}$  que são desfeitas durante a degradação – pela banda  $1109\text{ cm}^{-1}$  – da ligação  $\text{C-O}$ –anel aromático – (Liu *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2017).



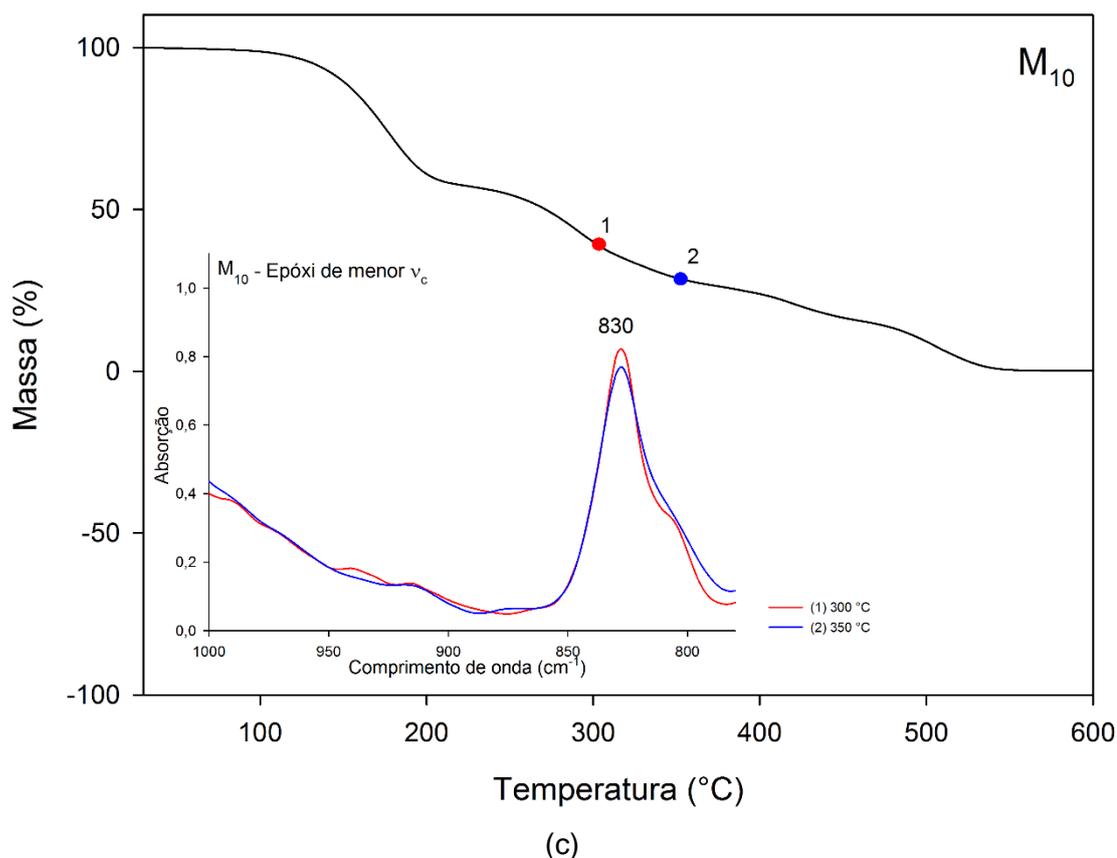
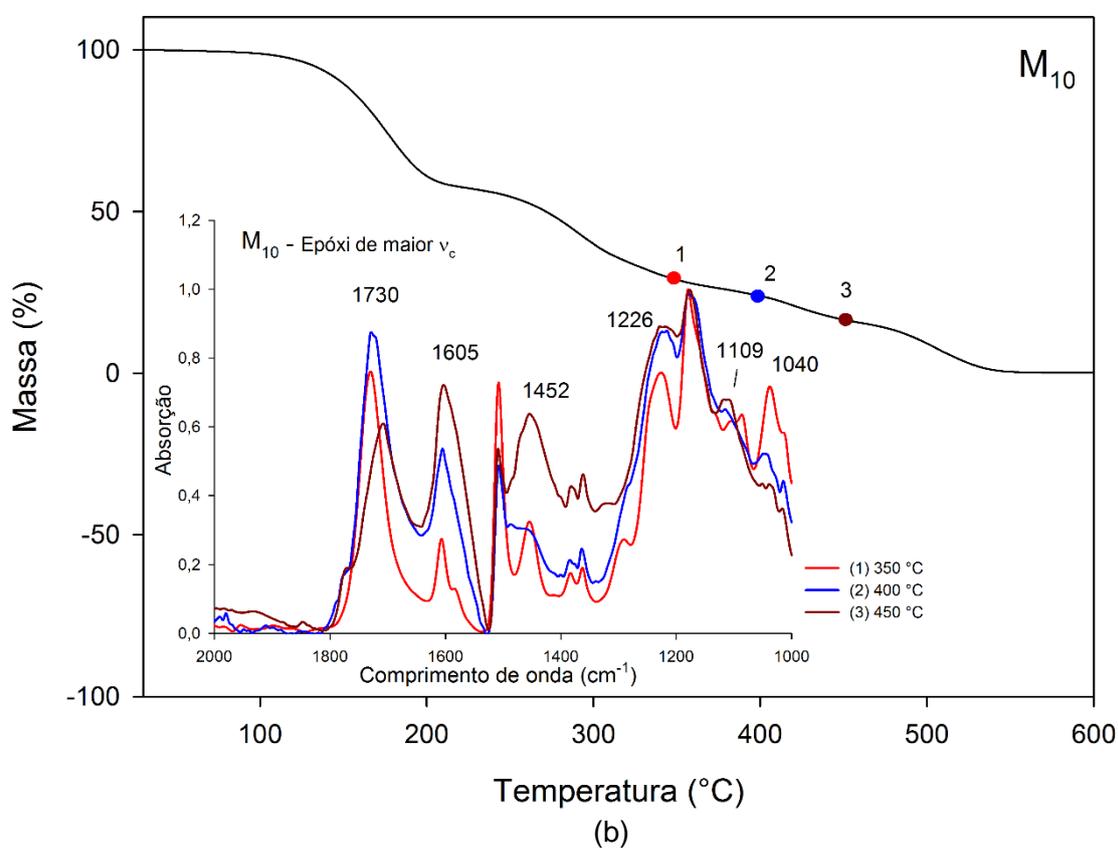
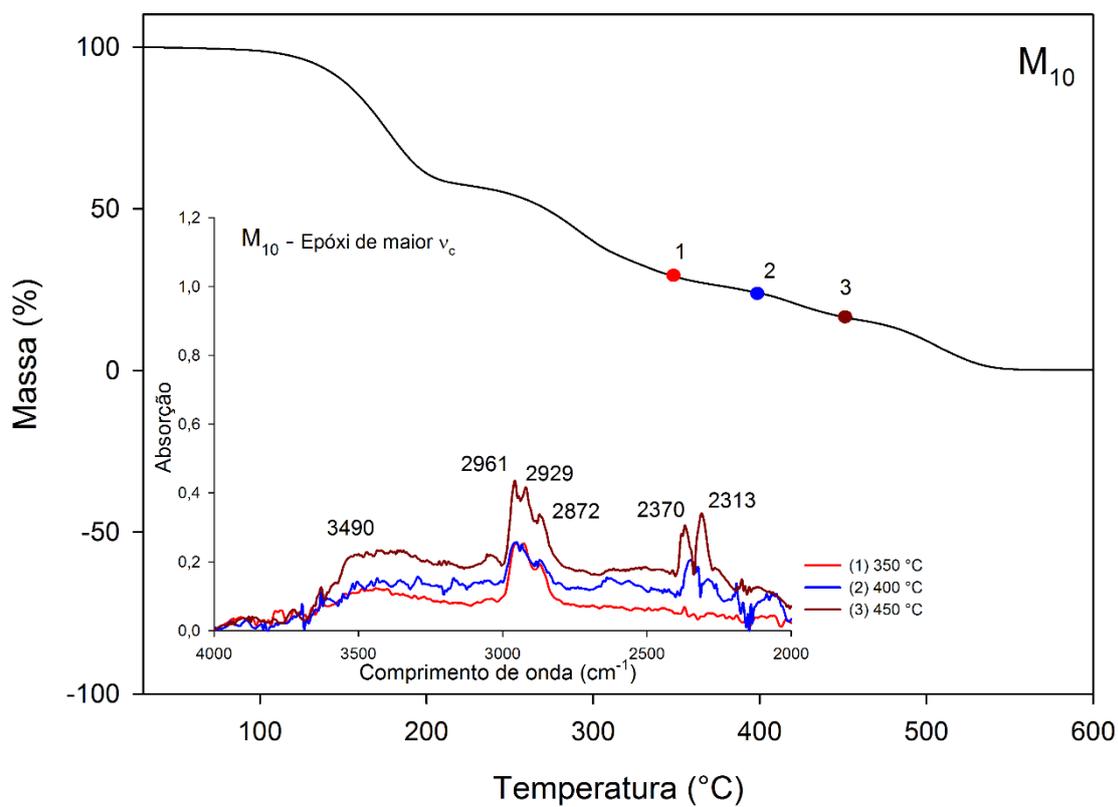


Figura 64 – Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a degradação do epóxi de menor  $v_c$  da composição  $M_{10}$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a)  $\lambda = 4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $\lambda = 2000-1000 \text{ cm}^{-1}$ , (c)  $\lambda = 1000-780 \text{ cm}^{-1}$ .

Assim como a composição  $S_5$ , na degradação do epóxi de maior  $v_c$  da composições  $M_{10}$ , Figura 65, inicia-se a degradação do epóxi pela quebra das ligações na cadeia principal que pode ser observado pelo aumento das bandas 1605 e 1452  $\text{cm}^{-1}$  – característico da deformação das ligações C=C do anel aromático –; um aparecimento de mais ligações  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  – relativo ao aumento das bandas 2961, 2929 e 2872  $\text{cm}^{-1}$  –; diminuição das bandas 1510 e 1040  $\text{cm}^{-1}$  – associadas às ligações CH do anel aromático. Há também a quebra de ligações entre cadeias associadas a mudança das bandas características das ligações C–O–C em 1130 e 1082  $\text{cm}^{-1}$ , havendo assim um destacamento do MTHPA ligado a cadeia principal. Estas quebras de ligações são acompanhadas por processos de oxidação e carbonização dos novos grupos formados justificando o aparecimento das bandas 2370 e 2313  $\text{cm}^{-1}$  característico da formação de  $\text{CO}_2$  (Liu *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2017).



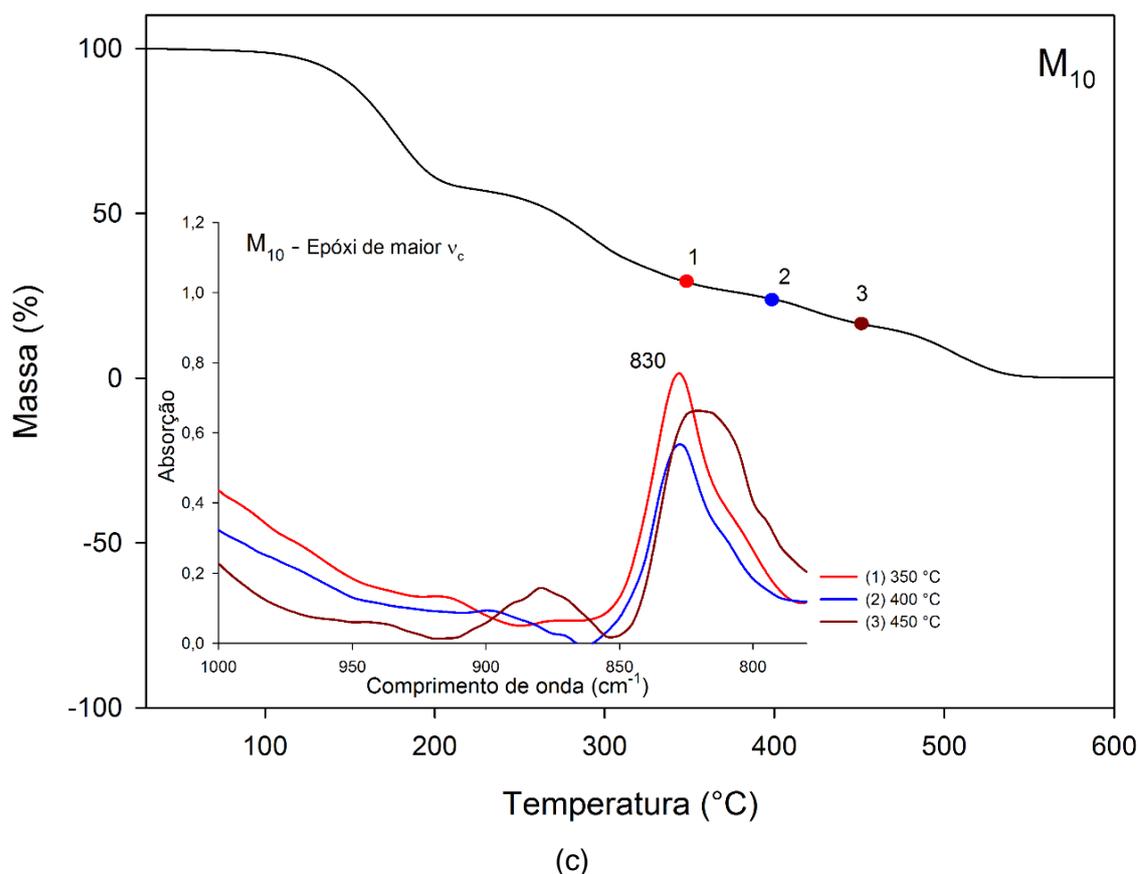
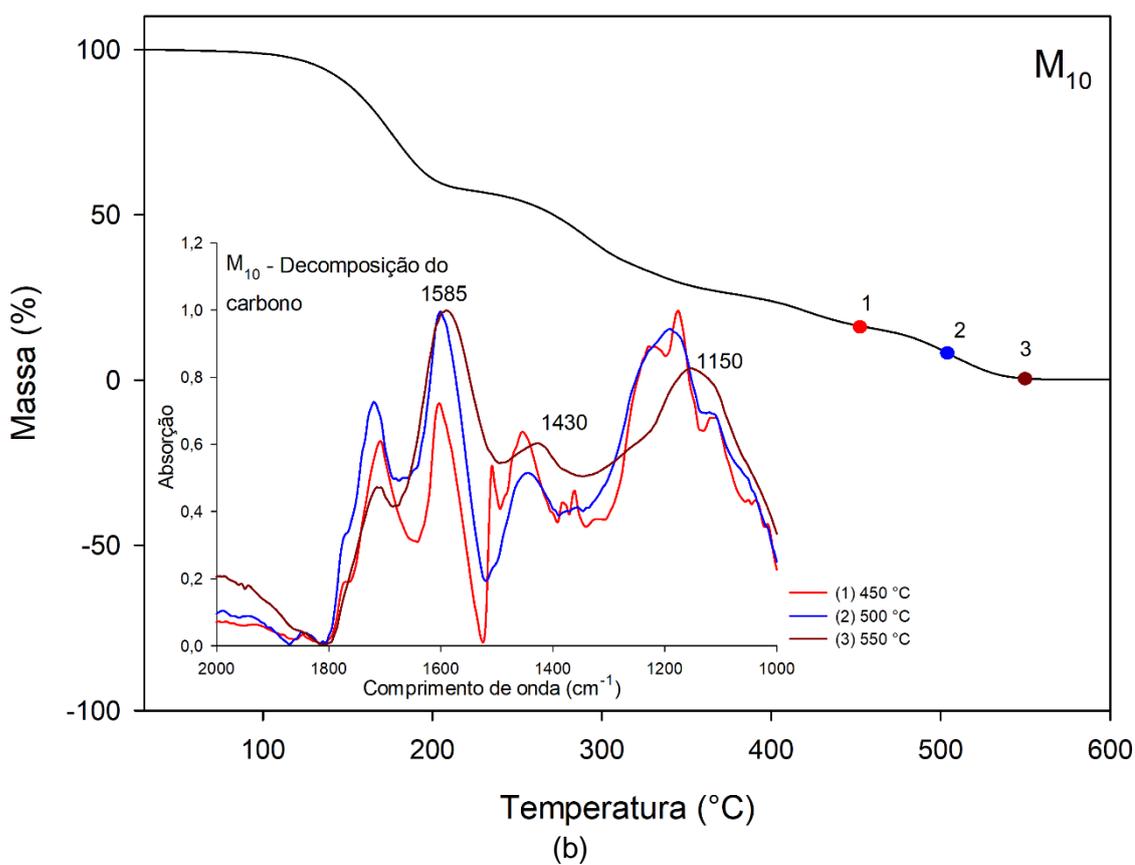
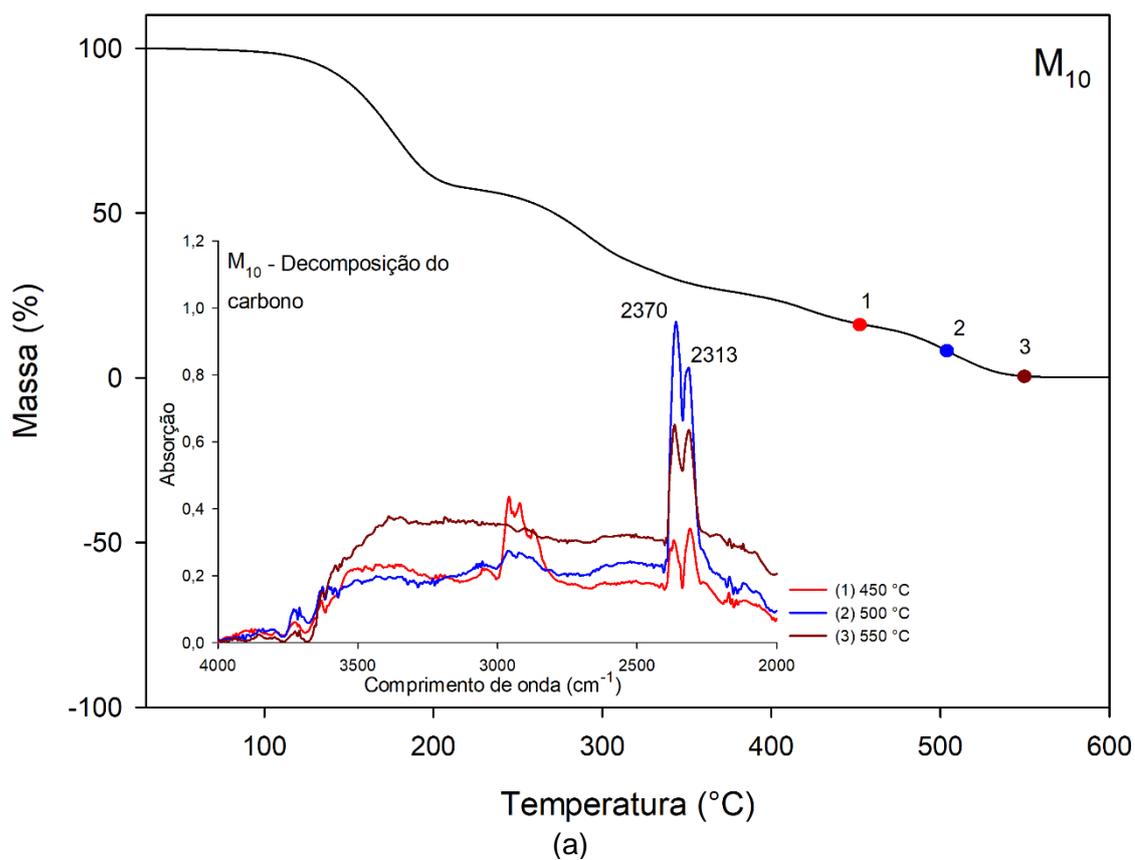


Figura 65 – Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a degradação do epóxi de maior  $v_c$  da composição  $M_{10}$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a)  $\lambda = 4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $\lambda = 2000-1000 \text{ cm}^{-1}$ , (c)  $\lambda = 1000-780 \text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 66 demonstra os espectros de FTIR relacionados às amostras da composição  $M_{10}$  tratadas termicamente na faixa de temperatura da decomposição do resíduo de carbono. Assim como ao demonstrado para a composição sintética, nesta faixa de temperatura há uma sobreposição de bandas em  $1585$ ,  $1430$  e  $1150 \text{ cm}^{-1}$  que estão associadas às ligações dos anéis aromáticos. Portanto, o tipo de quebra de ligação e formação dos novos grupos químicos independe do tipo de catalisador utilizado nesta etapa de degradação. Em altas temperaturas estes grupos e outros grupos restantes passam por um processo de oxidação e carbonização aumentando a banda característica do  $\text{CO}_2$  em  $2370$  e  $2313 \text{ cm}^{-1}$ . Vale ressaltar que o consumo dos grupos associados aos anéis oxiranos só se dá na temperatura de  $550 \text{ °C}$ , temperatura acima à observada para composição  $S_5$  (Liu *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2017)



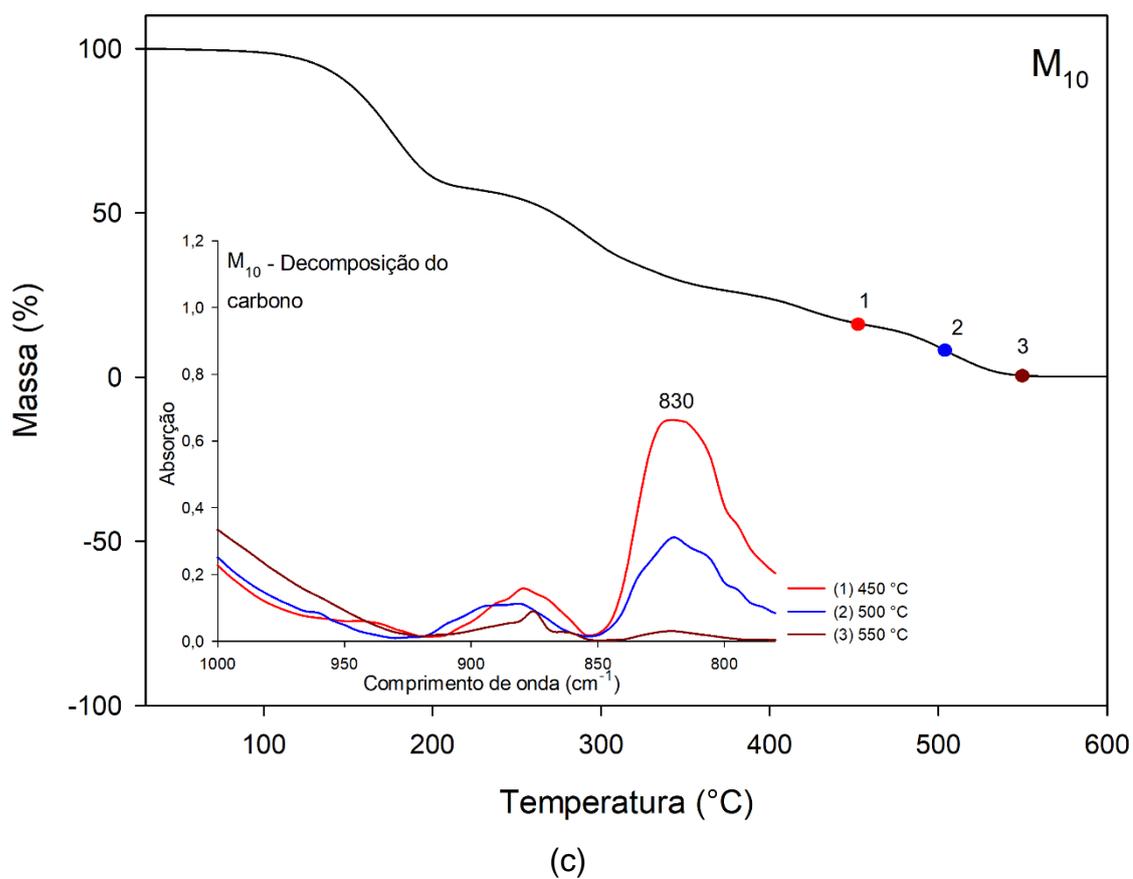


Figura 66 – Espectros de FTIR em diferentes tratamentos térmicos para a decomposição do resíduo de carbono da composição  $M_{10}$ , em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) (a)  $\lambda = 4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ , (b)  $\lambda = 2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , (c)  $\lambda = 1000\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ .

## 5 CONCLUSÕES

De acordo com os dados apresentados neste trabalho, compósitos de epóxi com catalisador sintético DEH 35 e com diferentes estruturas da casca de ovo E, EM e M foram produzidos com sucesso. De forma geral, a composição S<sub>5</sub> que é constituída de 5 pcr de catalisador DEH 35 apresentou uma maior estabilidade térmica frente as outras composições sintéticas. No entanto, a composição com membrana (M) – dentre as composições com catalisador natural – apresentou um melhor comportamento frente à degradação.

A partir dos estudos cinéticos de degradação identificou-se que a aplicação da casca de ovo não modificou os mecanismos cinéticos do epóxi sem catalisador. Já para a M<sub>10</sub>, observa-se que esta tem mecanismos similares aos observados pela composição S<sub>5</sub> o que pode justificar sua melhor estabilidade térmica em comparação às composições E<sub>10</sub> e S<sub>0</sub>, possivelmente devido a maior rigidez da rede reticulada. Dentre os modelos estudados, o modelo de Friedman e o modelo baseado nos mecanismos de degradação foram adequados e fundamentais para determinação dos parâmetros cinéticos e mecanísticos da reação de degradação.

A PARTIR DOS de espectros de FTIR foi possível investigar ambos os fenômenos de degradação. De forma geral, em temperaturas inferiores à 350 °C a degradação está mais associada a quebra de ligações do reagente MTHPA ligado e não ligado a cadeia do epóxi. Em temperaturas superiores à 350 °C é iniciado a quebra das ligações entre cadeias e um possível destacamento dos anéis aromáticos da cadeia principal. Nos estágios finais de degradação os produtos gerados pela degradação são majoritariamente compostos por anéis aromáticos que passam por processo de oxidação e carbonização liberando CO<sub>2</sub>.

O processo de cura foi observado nos espectros de FTIR a partir da diminuição da banda 910 cm<sup>-1</sup> – associada à ligação C-O do anel oxirano –. As composições com DEH 35 obtiveram uma melhor característica de cura, em destaque para a composição S<sub>5</sub>. Para as composições com catalisador natural não foi possível identificar uma tendência clara sob a cura, mas para as composições E<sub>10</sub> e EM<sub>10</sub> – constituídas de casca de ovo e casca de ovo+membrana – houve uma diminuição na banda 1510 cm<sup>-1</sup> podendo estar associada a processos de degradação.

Por DSC, as composições S<sub>x</sub> apresentaram menores temperaturas de cura, seguido das M<sub>x</sub>, que resultou num melhor comportamento de cura em razão da maior

presença de grupos funcionais reativos em comparação as composições E<sub>10</sub> e EM<sub>10</sub>. A mudança dos teores de catalisador e taxa de aquecimento influenciaram nos parâmetros cinéticos. Em especial a entalpia, o aumento da taxa de aquecimento promoveu maiores valores da entalpia de cura em M<sub>x</sub> indicando que a cura foi mais favorável nestas condições devido ao sinergismo do efeito da taxa de aquecimento e a presença desta carga. Portanto, é possível concluir que ambos os parâmetros são ferramentas úteis para o controle da reação de cura.

Pela análise da cinética de cura, os sistemas sintéticos (S<sub>x</sub>) e com membrana (M<sub>x</sub>) são regidos pelo mecanismo de cura autocatalítica com valores de  $n+m > 1$ , indicando que a cura desses sistemas é complexa. O modelo de Kissinger não descreveu bem a cura de ambos os sistemas, em razão da adoção de uma energia de ativação constante. O modelo de Friedman autocatalítico apresentou um desvio superior a 10% em razão da mudança da reação por processos de difusão. Já o modelo de Málek apresentou desvios menores em razão da utilização da E<sub>a</sub> ( $\alpha$ ) estimada pelo modelo de Friedman Isoconversional. No entanto, estes três últimos modelos citados conseguiram descrever o processo de cura dos sistemas S<sub>x</sub> e M<sub>x</sub>.

Portanto, baseados nos modelos cinéticos de cura e degradação empregados neste trabalho, e associando com os espectros de FTIR, é possível ter um controle destas reações pela manipulação das condições de processo e composição nos sistemas S<sub>x</sub> e M<sub>x</sub>. Além disso, apesar da membrana não ter um desempenho igual e superior – quanto a estabilidade térmica e taxa de cura – em comparação ao catalisador DEH 35, em sistemas utilizando anidrido como catalisador, é notável o seu efeito da aceleração da reação de cura. Logo, a membrana da casca de ovo pode ser um ótimo candidato a catalisador da reação em sistemas epóxi:reticulante de baixa temperatura de cura.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinação da densidade de reticulação por meio de análise mecânica dinâmica (DMA), ou utilizando o método de extração de gel em Soxhlet proposto pela norma ASTM F3203-19;
- Utilização da membrana como catalisador de cura da resina epóxi em sistemas epóxi:reticulante com baixa temperatura de reticulação;
- Aplicação das membranas como catalisador de cura em sistemas “eco friendly” baseado em óleo de soja epoxidado;

**TRABALHOS PUBLICADOS**

SOUZA, José William de Lima et al. Optimization of Epoxy Resin: An Investigation of Eggshell as a Synergic Filler. **Materials**, v. 12, n. 9, p. 1489, 2019.

Aceito em: 01/04/2019. Publicado em: 08/05/2019. doi:10.3390/ma12091489

JAQUES, Nichollas Guimarães et al. Kinetic investigation of eggshell powders as biobased epoxy catalyzer. **Composites Part B: Engineering**, v. 183, p. 107651, 2020.

Aceito em: 28/11/2019. Publicado em: 15/02/2020. doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107651

## REFERÊNCIAS

ARADHANA, R.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. High performance epoxy nanocomposite adhesive: Effect of nanofillers on adhesive strength, curing and degradation kinetics. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 84, p. 238-249, 2018.

BAMFORD, C. H.; TIPPER, C. F. H. **Comprehensive Chemical Kinetics**. Elsevier Publishing Company, 2005. ISBN 9780444517821.

BARTON, J. M. The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study of epoxy resin curing reactions. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, p.111-154, 1985.

BHASKAR, T.; PANDEY, A.; MOHAN, S. V.; LEE, D. J.; KHANAL, S. K. **Waste Biorefinery: Potential and Perspectives**. Elsevier Science, 2018. ISBN 9780444639936. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=vJY-DwAAQBAJ> >.

CHEN, Y.; WANG, Q. Thermal oxidative degradation kinetics of flame-retarded polypropylene with intumescent flame-retardant master batches in situ prepared in twin-screw extruder. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 2, p. 280-291, 2007.

CHOLAKE, S. T.; MADA, M. R.; RAMAN, R. S.; BAI, Y.; ZHAO, X.; RIZKALLA, S.; BANDYOPADHYAY, S. Quantitative analysis of curing mechanisms of epoxy resin by mid-and near-fourier transform infra red spectroscopy. **Defence Science Journal**, v. 64, n. 3, p. 314-321, 2014.

COATS, A. W.; REDFERN, J. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v. 201, n. 4914, p. 68-69, 1964.

CRIADO, J.; MALEK, J.; ORTEGA, A. Applicability of the master plots in kinetic analysis of non-isothermal data. **Thermochimica Acta**, v. 147, n. 2, p. 377-385, 1989.

CRIADO, J. M.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A. Critical study of the isoconversional methods of kinetic analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 1, p. 199-203, 2008.

DELOR-JESTIN, F.; DROUIN, D.; CHEVAL, P.-Y.; LACOSTE, J. Thermal and photochemical ageing of epoxy resin—Influence of curing agents. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 6, p. 1247-1255, 2006.

DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of applied polymer science**, v. 5, n. 15, p. 285-292, 1961.

FINZEL, M. C.; DELONG, J.; HAWLEY, M. C. Effect of stoichiometry and diffusion on an epoxy/amine reaction mechanism. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, n. 4, p. 673-689, 1995.

FORSDYKE, K. L.; STARR, T. F. **Thermoset Resins**. iSmithers Rapra Publishing, 2002. ISBN 9781859573556. Disponível em: <  
<https://books.google.com.br/books?id=RerWt1DOHDoC> >.

FRAGA, F.; BURGO, S.; NÚÑEZ, E. R. Curing kinetic of the epoxy system BADGE n=0/1, 2 DCH by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). **Journal of applied polymer science**, v. 82, n. 13, p. 3366-3372, 2001.

FREIRE, M.; HOLANDA, J. Characterization of avian eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 240-244, 2006.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic. **Journal of Polymer Science: Part C**, n. 6, p. 183-195, 1965.

GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. **Thermal Decomposition of Ionic Solids: Chemical Properties and Reactivities of Ionic Crystalline Phases**. Elsevier Science, 1999. ISBN 9780080542799. Disponível em: <  
<https://books.google.com.br/books?id=i9nyvTYBQtAC> >.

GALY, J.; SABRA, A.; PASCAULT, J.-P. Characterization of Epoxy Thermosetting Systems by Differential Scanning Calorimetry. **POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE**, v. 26, n. 21, 1986.

GENZHONG, J.; HONGQI, Z.; CHENZE, Q.; MINFENG, Z. Mechanism of interactions of eggshell microparticles with epoxy resins. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 7, p. 1383-1388, 2009.

GHAFFARI, M.; EHSANI, M.; KHONAKDAR, H. A.; VAN ASSCHE, G.; TERRYN, H. Evaluation of curing kinetic parameters of an epoxy/polyaminoamide/nano-glassflake

system by non-isothermal differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 533, p. 10-15, 2012.

GHORABI, S.; RAJABI, L.; MADAENI, S. S.; ZINADINI, S.; DERAKHSHAN, A. A. Effects of three surfactant types of anionic, cationic and non-ionic on tensile properties and fracture surface morphology of epoxy/MWCNT nanocomposites. **Iranian Polymer Journal**, v. 21, n. 2, p. 121-130, 2012.

GONZÁLEZ, M. G.; CABANELAS, J. C.; BASELGA, J. Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. In: (Ed.). **Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology**: IntechOpen, 2012a. p.

\_\_\_\_\_. Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. **Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology**, v. 2, p. 261-284, 2012b.

HOROWITZ, H. H.; METZGER, G. A new analysis of thermogravimetric traces. **Analytical chemistry**, v. 35, n. 10, p. 1464-1468, 1963.

JACOBS, P. Formation and growth of nuclei and the growth of interfaces in the chemical decomposition of solids: new insights. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 48, p. 10086-10093, 1997.

JI, G.; ZHU, H.; QI, C.; ZENG, M. Mechanism of interactions of eggshell microparticles with epoxy resins. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 7, p. 1383-1388, 2009.

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17315-17328, 2006.

KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957.

LEE, S.; JIN, B. S.; LEE, J. W. Thermal degradation kinetics of antimicrobial agent, poly (hexamethylene guanidine) phosphate. **Macromolecular research**, v. 14, n. 5, p. 491-498, 2006.

LI, L.; ZENG, Z.; ZOU, H.; LIANG, M. Curing characteristics of an epoxy resin in the presence of functional graphite oxide with amine-rich surface. **Thermochimica Acta**, v. 614, p. 76-84, 2015.

LIU, T.; GUO, X.; LIU, W.; HAO, C.; WANG, L.; HISCOX, W. C.; LIU, C.; JIN, C.; XIN, J.; ZHANG, J. Selective cleavage of ester linkages of anhydride-cured epoxy using a benign method and reuse of the decomposed polymer in new epoxy preparation. **Green Chemistry**, v. 19, n. 18, p. 4364-4372, 2017.

LIU, Y.; DU, Z.; ZHANG, C.; LI, C.; LI, H. Curing behavior and thermal properties of multifunctional epoxy resin with methylhexahydrophthalic anhydride. **Journal of applied polymer science**, v. 103, n. 3, p. 2041-2048, 2007.

LOOS, M. R.; COELHO, L. A. F.; PEZZIN, S. H.; AMICO, S. C. The effect of acetone addition on the properties of epoxy. **Polímeros**, v. 18, n. 1, p. 76-80, 2008.

MAMPEL, K. L. Zeitumsatzformeln für heterogene Reaktionen an Phasengrenzen fester Körper 2. Die Zeitumsatzformeln für ein Pulver ans kugelförmigen Teilchen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 187, n. 1, p. 235-249, 1940.

MEADOWS, S.; YOUNG, C.; ABUGRI, D.; HOSUR, M.; JEELANI, S. **Studies on the Synthesis and Characterization of Epoxidized Soybean Oil**. Proceedings of the American Society for Composites: Thirty-First Technical Conference 2016.

MINE, Y. **Egg Bioscience and Biotechnology**. Wiley, 2008. ISBN 9780470181232. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=OnZnqXI8zpoC> >.

MONTERO, B.; SERRA, A.; RAMÍREZ, C.; RAMIS, X. Epoxy/anhydride networks modified with polyhedral oligomeric silsesquioxanes. **Polymer composites**, v. 34, n. 1, p. 96-108, 2013.

MONTSERRAT, S.; FLAQUIT, C.; CALAFELL, M.; ANDREU, G.; MCILEK, J. Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system. **Thermochimica Acta**, v. 269/270, p. 213-229, 1995.

MONTSERRAT, S.; ROMÁN, F.; HUTCHINSON, J. M.; CAMPOS, L. Analysis of the cure of epoxy based layered silicate nanocomposites: Reaction kinetics and nanostructure development. **Journal of applied polymer science**, v. 108, n. 2, p. 923-938, 2008.

MUSTO, P. Two-Dimensional FTIR spectroscopy studies on the thermal-oxidative degradation of epoxy and epoxy- bis (maleimide) networks. **Macromolecules**, v. 36, n. 9, p. 3210-3221, 2003.

NIKOLIC, G.; ZLATKOVIC, S.; CAKIC, M.; CAKIC, S.; LACNJEVAC, C.; RAJIC, Z. Fast fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts. **Sensors**, v. 10, n. 1, p. 684-696, 2010.

NONAHAL, M.; RASTIN, H.; SAEB, M. R.; SARI, M. G.; MOGHADAM, M. H.; ZARRINTAJ, P.; RAMEZANZADEH, B. Epoxy/PAMAM dendrimer-modified graphene oxide nanocomposite coatings: Nonisothermal cure kinetics study. **Progress in Organic Coatings**, v. 114, p. 233-243, 2018.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the chemical society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.

PASCAULT, J. P.; WILLIAMS, R. J. J. **Epoxy Polymers: New Materials and Innovations**. Wiley, 2009. ISBN 9783527628711. Disponível em: < [https://books.google.com.br/books?id=A\\_BooLgYrzMC](https://books.google.com.br/books?id=A_BooLgYrzMC) >.

PHADNIS, A.; DESHPANDE, V. Determination of the kinetics and mechanism of a solid state reaction. A simple approach. **Thermochimica Acta**, v. 62, n. 2-3, p. 361-367, 1983.

PISTOR, V.; ORNAGHI, F. G.; ORNAGHI JR, H. L.; ZATTERA, A. J. Degradation kinetic of epoxy nanocomposites containing different percentage of epoxy-cyclohexyl—POSS. **Polymer composites**, v. 33, n. 7, p. 1224-1232, 2012.

PRADHAN, S.; PANDEY, P.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Insight on the chemistry of epoxy and its curing for coating applications: A detailed investigation and future perspectives. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 55, n. 8, p. 862-877, 2016.

PRASAD, T.; KANUNGO, S.; RAY, H. Non-isothermal kinetics: some merits and limitations. **Thermochimica Acta**, v. 203, p. 503-514, 1992.

QU, T.; YANG, N.; HOU, J.; LI, G.; YAO, Y.; ZHANG, Q.; HE, L.; WU, D.; QU, X. Flame retarding epoxy composites with poly (phosphazene-co-bisphenol A)-coated boron nitride to improve thermal conductivity and thermal stability. **RSC Advances**, v. 7, n. 10, p. 6140-6151, 2017.

RAMÍREZ, C.; RICO, M.; TORRES, A.; BARRAL, L.; LÓPEZ, J.; MONTERO, B. Epoxy/POSS organic-inorganic hybrids: ATR-FTIR and DSC studies. **European polymer journal**, v. 44, n. 10, p. 3035-3045, 2008.

RATNA, D. **Handbook of Thermoset Resins.** iSmithers, 2009. ISBN 9781847354112. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=eccKQgAACAAJ>>.

RESTREPO-ZAPATA, N. C.; OSSWALD, T. A.; HERNÁNDEZ-ORTIZ, J. P. Method for time-temperature-transformation diagrams using DSC data: Linseed aliphatic epoxy resin. **Journal of applied polymer science**, v. 131, n. 15, p. n/a-n/a, 2014.

ROMÁN, F.; CALVENTUS, Y.; COLOMER, P.; HUTCHINSON, J. M. Identification of nanostructural development in epoxy polymer layered silicate nanocomposites from the interpretation of differential scanning calorimetry and dielectric spectroscopy. **Thermochimica Acta**, v. 541, p. 76-85, 2012.

RUČIGAJ, A.; ALIČ, B.; KRAJNC, M.; ŠEBENIK, U. Investigation of cure kinetics in a system with reactant evaporation: Epoxidized soybean oil and maleic anhydride case study. **European polymer journal**, v. 52, p. 105-116, 2014.

RYU, S. H.; SIN, J. H.; SHANMUGHARAJ, A. M. Study on the effect of hexamethylene diamine functionalized graphene oxide on the curing kinetics of epoxy nanocomposites. **European polymer journal**, v. 52, p. 88-97, 2014.

SAAD, G. R.; EZZ, A. A.; AHMED, H. A. Cure kinetics, thermal stability, and dielectric properties of epoxy/barium ferrite/polyaniline composites. **Thermochimica Acta**, v. 599, p. 84-94, 2015.

SAEB, M. R.; GHAFFARI, M.; RASTIN, H.; KHONAKDAR, H. A.; SIMON, F.; NAJAFI, F.; GOODARZI, V.; PUGLIA, D.; ASL, F. H.; FORMELA, K. Biowaste chicken eggshell powder as a potential cure modifier for epoxy/anhydride systems: competitiveness with terpolymer-modified calcium carbonate at low loading levels. **RSC Advances**, v. 7, n. 4, p. 2218-2230, 2017.

SAEB, M. R.; NAJAFI, F.; BAKHSHANDEH, E.; KHONAKDAR, H. A.; MOSTAFAIYAN, M.; SIMON, F.; SCHEFFLER, C.; MÄDER, E. Highly curable epoxy/MWCNTs nanocomposites: An effective approach to functionalization of carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 117-125, 2015.

SAEB, M. R.; RASTIN, H.; NONAHAL, M.; PARAN, S. M. R.; KHONAKDAR, H. A.; PUGLIA, D. Cure kinetics of epoxy/chicken eggshell biowaste composites: Isothermal calorimetric and chemorheological analyses. **Progress in Organic Coatings**, v. 114, p. 208-215, 2018.

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; PEREJÓN, A.; CRIADO, J. M. Limitations of model-fitting methods for kinetic analysis: Polystyrene thermal degradation. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 74, p. 75-81, 2013.

SENUM, G. I.; YANG, R. T. RATIONAL APPROXIMATIONS OF THE INTEGRAL OF THE ARRHENIUS FUNCTION **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 11, p. 445-447, 1977.

SHANMUGHARAJ, A. M.; RYU, S. H. Study on the effect of aminosilane functionalized nanoclay on the curing kinetics of epoxy nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 546, p. 16-23, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. Spectrometric identification of organic compounds. **Journal of Chemical Education**, v. 39, n. 11, p. 546, 1962.

ŠIMON, P. Isoconversional methods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, n. 1, p. 123-132, 2004.

SMITH, R. E.; LARSEN, F. N.; LONG, C. L. Epoxy resin cure. II. FTIR analysis. **Journal of applied polymer science**, v. 29, n. 12, p. 3713-3726, 1984.

SOUZA, J. W. D. L.; JAQUES, N. G.; POPP, M.; KOLBE, J.; FOOK, M. V. L.; WELLEN, R. M. R. Optimization of Epoxy Resin: An Investigation of Eggshell as a Synergic Filler. **Materials**, v. 12, n. 9, p. 1489, 2019.

SUN, J.; HUANG, Y.; GONG, G.; CAO, H. Thermal degradation kinetics of poly (methylphenylsiloxane) containing methacryloyl groups. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 2, p. 339-346, 2006.

TON-THAT, M. T.; NGO, T. D.; DING, P.; FANG, G.; COLE, K. C.; HOA, S. V. Epoxy nanocomposites: Analysis and kinetics of cure. **POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE**, v. 44, n. 6, p. 1132-1141, 2004.

UGLEA, C. V. **Oligomer Technology and Applications**. Taylor & Francis, 1998. ISBN 9780824799786. Disponível em: <  
<https://books.google.com.br/books?id=n02ilfuTC78C> >.

VAN KREVELEN, D. W.; VAN HEERDEN, C.; HUNTJENS, F. J. Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds. **Fuel**, v. 30, n. 11, p. 253-259, 1951.

WETZEL, B.; ROSSO, P.; HAUPERT, F.; FRIEDRICH, K. Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 73, n. 16, p. 2375-2398, 2006.

XIN, J.; LI, M.; LI, R.; WOLCOTT, M. P.; ZHANG, J. Green Epoxy Resin System Based on Lignin and Tung Oil and Its Application in Epoxy Asphalt. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 5, p. 2754-2761, 2016.

ZABIHI, O.; KHODABANDEH, A.; GHASEMLOU, S. Investigation of mechanical properties and cure behavior of DGEBA/nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with polyamine dendrimer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 9, p. 1730-1736, 2012a.

ZABIHI, O.; OMRANI, A.; ROSTAMI, A. A. Thermo-oxidative degradation kinetics and mechanism of the system epoxy nanocomposite reinforced with nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 108, n. 3, p. 1251-1260, 2011.

\_\_\_\_\_. Thermo-oxidative degradation kinetics and mechanism of the system epoxy nanocomposite reinforced with nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 108, n. 3, p. 1251-1260, 2012b.

ZHENG, X.; LI, D.; FENG, C.; CHEN, X. Thermal properties and non-isothermal curing kinetics of carbon nanotubes/ionic liquid/epoxy resin systems. **Thermochimica Acta**, v. 618, p. 18-25, 2015.

ZHOU, T.; GU, M.; JIN, Y.; WANG, J. Studying on the curing kinetics of a DGEBA/EMI-2,4/nano-sized carborundum system with two curing kinetic methods. **Polymer**, v. 46, n. 16, p. 6174-6181, 2005.

## APÊNDICE

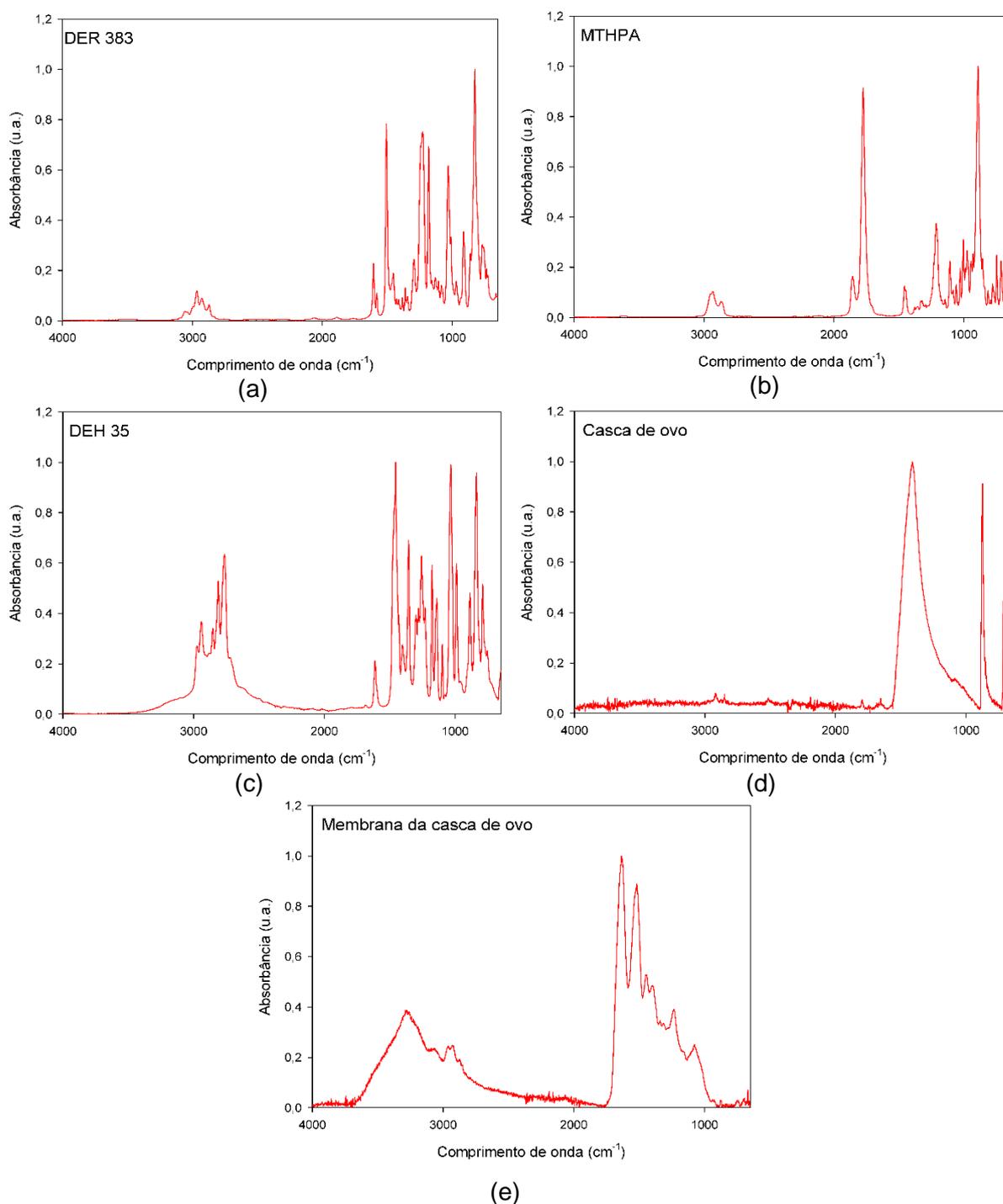


Figura A1 – Espectros de FTIR dos reagentes individuais (a) DER 383, (b) MTHPA, (c) DEH 35, (d) casca do ovo, (e) membrana da casca do ovo.

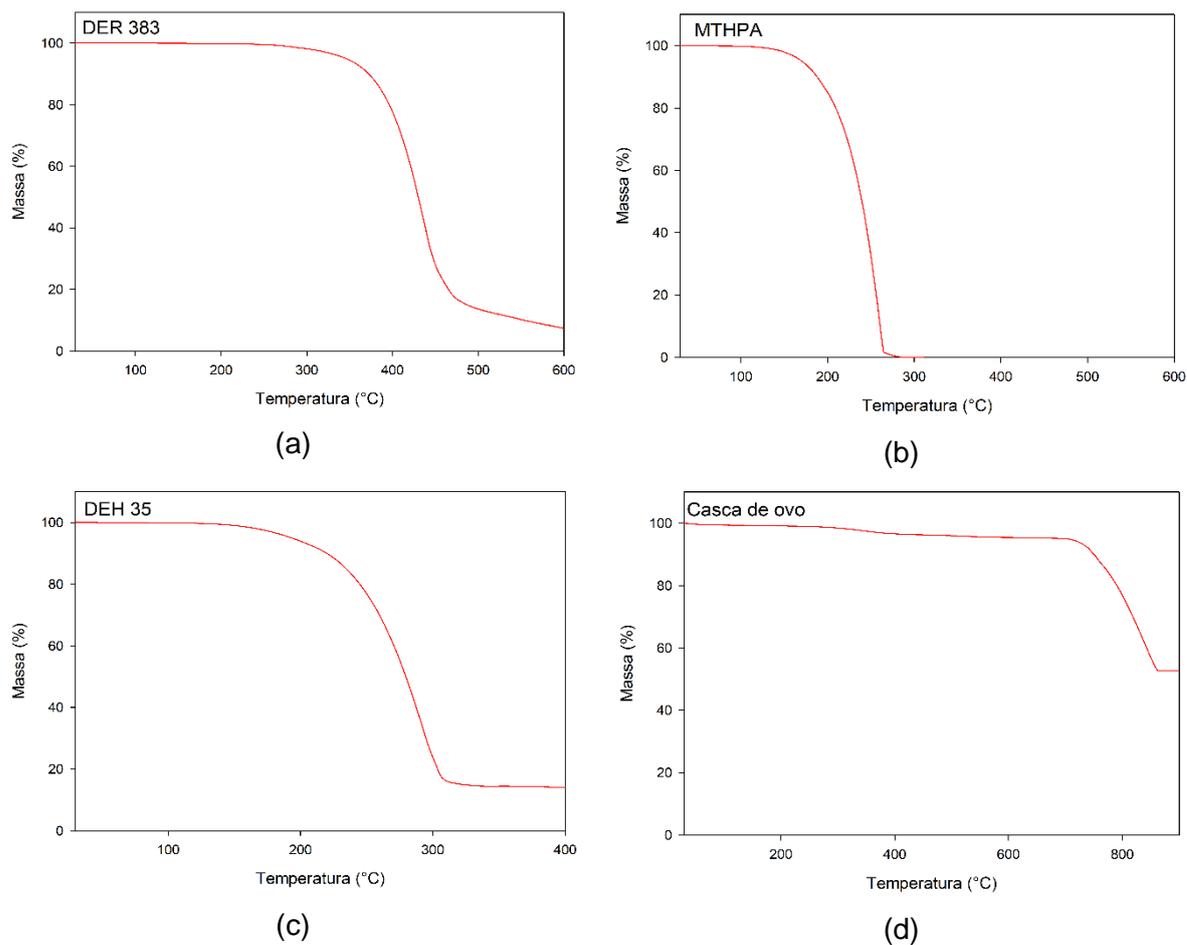


Figura A2 – Curvas de TGA dos reagentes individuais (a) DER 383, (b) MTHPA, (c) DEH 35, (d) casca do ovo.